



УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Тијана В. Максимовић

**ОСЦИЛАТОРНА BRIGGS-RAUSCHER
РЕАКЦИЈА КАО МЕТОДА ЗА
ИДЕНТИФИКАЦИЈУ
ФОСФАТ-ВОЛФРАМОВИХ БРОНЗИ**

Докторска дисертација

Крагујевац, 2024



UNIVERSITY OF KRAGUJEVAC
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Tijana V. Maksimović

**BRIGGS-RAUSCHER OSCILLATORY
REACTION AS A METHOD FOR
IDENTIFICATION OF
PHOSPHATE-TUNGSTEN BRONZES**

Doctoral Dissertation

Kragujevac, 2024

Аутор
Име и презиме: Тијана Максимовић
Датум и место рођења: 16.2.1992. године, Крагујевац
Садашње запослење: истраживач-сарадник
Докторска дисертација
Наслов: Осцилаторна Briggs-Rauscher реакција као метода за идентификацију фосфат-волфрамових бронзи
Број страница: 126
Број слика: 60
Број библиографских података: 200
Установа и место где је рад израђен: Институт за хемију Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу и Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду
Научна област (УДК): 543
Ментори: Др Љубинка Јоксовић, ванредни професор, Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу Др Маја Рагнасо, виши научни сарадник, Институт за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду
Број и датум одлуке Већа универзитета о прихватању теме докторске дисертације: ННВ Природно-математичког факултета: 540/ХП-3, 25.11.2020. године Веће за природно-математичке науке Универзитета у Крагујевцу: IV-01-920/7, 9.12.2020.

Захвалнице

Ова докторска дисертација рађена је на Институту за хемију Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу и на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Огромну захвалност дугујем својим коменторима, др Љубинки Јоксовић, ванредном професору Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу и др Маји Рагнассо, вишем научном сараднику Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду, које су предложиле тему дисертације, руководиле њеном израдом и пружале ми несебичну помоћ и подршку за време рада и писања дисертације.

Част и задовољство су ми били да сарађујем са др Зораном Недићем, научним сарадником Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, уз кога сам заволела Keggin-ове анјоне и фосфат-волфрамоме бронзе.

Посебно се захваљујем др Невени Михаиловић, научном сараднику Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу, на драгоценим саветима и сугестијама током израде и прегледа радне верзије докторске дисертације.

Др Јелени Максимовић, вишем научном сараднику Факултета за Физичку хемију Универзитета у Београду и др Ненаду Вуковићу, редовном професору Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу, захваљујем се на пажљивом читању докторске дисертације и сугестијама, које су допринеле да дисертација добије садашњи облик.

Велико хвала др Павлу Танчићу на корисним саветима и лепој сарадњи током израде и писања дисертације.

Неизмерно хвала др Димитрију Мара, научном сараднику Института за општу и физичку хемију Универзитета у Београду на пријатној атмосфери током плодноне сарадње на раду и писању научних радова проистеклих из ове дисертације.

Др Милану Јоксовићу, редовном професору Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу много хвала на великој подршци, помоћи и саветима које сам добијала од њега приликом писања и објављивања научних радова.

Хвала свим рођацима и пријатељима, чији сам гост била током боравка у Београду.

На разумевању, стрпљењу и љубави захваљујем се својој породици. Мама Тањи, која је плакала заједно са мном када је било тешко и славила сваки мој мали и велики успех, тати Воји, који ме је увек бодрио речима: „Тици, Пиле, све ће то да буде океј, не брини ништа“ и сестри Ањи, која је знала да ми помогне да решим све могуће и немогуће проблеме, да ме охрабри, насмеје и покаже ми да уз тимски рад, ништа није немогуће. Од срца вам хвала што сте увек били ту за мене. Вама посвећујем ову дисертацију, као и свим младим људима који верују да је уз велики рад, труд и залагање могуће остварити све снове!!!

Апстракт

У овој докторској дисертацији извршена је синтеза фосфат-волфрамове бронзе (PWB) и фосфат-волфрамових бронзи допираних катјонима прве и друге групе ПСЕ, литијум допиране PWB и калцијумом допиране PWB (Li-PWB и Ca-PWB) и елементима ретких земаља, церијумом допиране PWB и празеодијумом допиране PWB (Ce-PWB и Pr-PWB), термичким третманом 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине и њених соли. Карактеризација синтетисаних бронзи изведена је следећим техникама: TGA, DTA, DSC, FTIR, XRPD, ICP-OES, SEM, SEM-EDX и PL. Фосфат-волфрамове бронзе су недовољно испитане бронзе и о њиховој структури и хемијском понашању се веома мало зна. *Briggs-Rauscher* (BR) осцилаторна реакција је због изразите осетљивости на присуство различитих аналита по први пут коришћена као метода за идентификацију синтетисаних фосфат-волфрамових бронзи, као и за добијање неопходних информација о особинама и понашању бронзи. Испитиван је утицај додатка различитих маса PWB, Li-PWB, Ca-PWB, Ce-PWB и Pr-PWB на динамику осцилаторне BR реакције. Праћена је зависност осцилаторног периода BR реакције као функција масе додате бронзе. Присуство фосфат-волфрамових бронзи утиче на дужину осцилаторног периода BR реакције. Резултати показују да PWB највише скраћује период осциловања у односу на допиране фосфат-волфрамове бронзе. У случају PWB, Li-PWB и Ca-PWB добијен је линеарни одговор осцилаторног периода у функцији масе додате бронзе, док Ce-PWB и Pr-PWB дају нелинеарни одговор (изгледају као експоненцијално опадајућа функција), осцилаторног периода у функцији масе додате бронзе. Промене у осцилаторној динамици изазване додатком поменутих бронзи искоришћене су за разликовање бронзи, као и метода за испитивање каталитичких особина бронзи, јер се утицај бронзи на динамику BR реакције може приписати хетерогеној катализи.

Кључне речи: фосфат-волфрамове бронзе, недопиране фосфат-волфрамове бронзе, допиране фосфат-волфрамове бронзе, литијум, калцијум, церијум, празеодијум, осцилаторна *Briggs-Rauscher* реакција, каталитичка активност

Abstract

In this doctoral dissertation, the synthesis of undoped phosphate-tungsten bronze (PWB) and phosphate-tungsten bronzes doped with cations of the first and second periods of the Periodic Table (Li-PWB and Ca-PWB) and rare earth elements (Ce-PWB and Pr-PWB) was successfully done, by thermal treatment of 12-tungstophosphoric heteropoly acid and its salts. The obtained bronzes were characterized by the following techniques: TGA, DTA, DSC, FTIR, XRPD, ICP-OES, SEM, SEM-EDX, and PL. Phosphate-tungsten bronzes are insufficiently explored and very little is known about their structure and chemical behavior. The *Briggs-Rauscher* (BR) oscillatory reaction, due to its sensitivity to the presence of various additives, was used for the first time as a method for identifying synthesized bronzes as well as for obtaining necessary information about the features and behavior of these bronzes. The influence of the addition of various masses of PWB, Li-PWB, Ca-PWB, Ce-PWB, and Pr-PWB on the BR reaction dynamics was investigated. The dependence of the BR oscillatory period as a function of the added bronze mass was monitored. Phosphate-tungsten bronzes notably impact the oscillatory period of the BR reaction. The obtained results show that PWB has a stronger impact on the oscillatory period length compared to doped phosphate-tungsten bronzes (mostly shortening the oscillatory period). In the case of PWB, Li-PWB, and Ca-PWB, a linear response was obtained (with significantly different slopes), while Ce-PWB and Pr-PWB exhibit a nonlinear response (resembling an exponentially decreasing function). Changes in the oscillatory dynamics induced by the addition of the bronzes were used for distinction among bronzes as well as a method to investigate the catalytic features of bronzes.

Keywords: phosphate-tungsten bronzes, undoped phosphate-tungsten bronzes, doped phosphate-tungsten bronzes, lithium, calcium, cerium, praseodymium, oscillatory *Briggs-Rauscher* reaction, catalytic activity

Садржај

УВОД.....	1
1. ОПШТИ ДЕО.....	3
1.1. Хетерополи једињења и полиоксометалати.....	3
1.1.1. Историјат <i>Keggin-ових</i> полиоксометалата.....	4
1.1.2. Номенклатура хетерополи једињења.....	5
1.2. Волфрамове бронзе.....	6
1.2.1. Опште методе за припрему волфрамових бронзи.....	8
1.2.2. Структура волфрамових бронзи.....	10
1.2.3. Перовскитне и тетрагоналне волфрамове бронзе.....	12
1.2.4. Хексагоналне волфрамове бронзе.....	14
1.2.5. Имплементација волфрамових бронзи.....	16
1.3. Фосфат-волфрамове бронзе.....	17
1.3.1. Откриће фосфат-волфрамових бронзи.....	17
1.3.2. Кристалне структуре различитих фосфат-волфрамових бронзи.....	18
1.3.3. Недопирана (PWB) и допиране фосфат-волфрамове бронзе (Li-PWB, Ca-PWB, Ce-PWB, Pr-PWB).....	20
1.4. Особине елемената ретких земаља.....	20
1.5. Осцилаторне хемијске реакције.....	23
1.5.1. Термодинамички и кинетички елементи.....	25
1.5.2. Утицаји пертурбација.....	29
1.5.3. Поређење термодинамичких и кинетичких критеријума.....	30
1.5.4. Хомогени осцилатори.....	30
1.5.5. Подела осцилаторних хемијских реакција.....	31
1.5.6. <i>Briggs-Rauscher</i> (BR) осцилаторна реакција.....	34
1.5.7. Имплементација <i>Briggs-Rauscher</i> (BR) реакције.....	37
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	39
2.1. Хемикалије.....	39
2.1.1. Коришћене хемикалије.....	39
2.2. Синтеза хексахидрата 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине $H_3PW_{12}O_{40} \times 6H_2O$ (6-PWA).....	39
2.3. Синтеза PWB.....	40
2.4. Синтеза Li-PWA и Li-PWB.....	41
2.5. Синтеза Ca-PWA и Ca-PWB.....	41
2.6. Синтеза Ce-PWA и Ce-PWB.....	41
2.7. Синтеза Pr-PWA и Pr-PWB.....	41
2.8. Експерименталне методе, инструменти и услови снимања.....	42
2.8.1. Термичка анализа.....	42

2.8.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом – FTIR	42
2.8.3. Рендгенска дифрактометрија праха – XRPD	43
2.8.4. Скенирајућа електронска микроскопија – SEM.....	44
2.8.5. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном рендгенском спектроскопијом – SEM-EDX	44
2.8.6. Оптичка емисиона спектроскопија са индуковано спрегнутом плазмом – ICP-OES	45
2.8.7. Луминисценција.....	45
2.8.8. Briggs-Rauscher (BR) реакција – експериментална поставка и услови	46
3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	48
3.1. Синтеза недопираних фосфат-волфрамових бронзи (PWB) и допираних фосфат-волфрамових бронзи (Li-PWB, Ca-PWB, Ce-PWB и Pr-PWB).....	48
3.2. Карактеризација – термичка и структурна анализа Ca-PWA, Ca-PWB, Ce-PWA, Ce-PWB, Pr-PWA и Pr-PWB	49
3.2.1. Термичка анализа Ca-PWA, Ce-PWA и Pr-PWA.....	49
3.2.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом – FTIR узорака 6-PWA, Ca-PWA, Ca-PWB, Ce-PWA, Ce-PWB, Pr-PWA и Pr-PWB	51
3.2.3. Рендгенска дифракција праха – XRPD узорака 6-PWA, PWB, Ca-PWA, Ca-PWB, Li-PWB, Ce-PWA, Ce-PWB, Pr-PWA и Pr-PWB	54
3.2.4. Скенирајућа електронска микроскопија – SEM узорака Ca-PWA и Ca-PWB.....	70
3.2.5. Луминисцентне особине узорака PWA, PWB, Ce-PWA, Ce-PWB, Pr-PWA и Pr-PWB	70
3.3. Утицаји недопираних и допираних фосфат-волфрамових бронзи на динамику BR реакције.....	76
3.3.1. Утицај недопираних фосфат-волфрамових бронзи (PWB) на динамику BR реакције	76
3.3.2. Утицај литијумом допираних фосфат-волфрамових бронзи (Li-PWB) на динамику BR реакције	78
3.3.3. Упоредивање утицаја PWB и Li-PWB на динамику BR реакције	79
3.3.4. Утицај калцијумом допираних фосфат-волфрамових бронзи (Ca-PWB) на динамику BR реакције	80
3.3.5. Утицај церијумом допираних фосфат-волфрамових бронзи (Ce-PWB) и празеодијумом допираних фосфат-волфрамових бронзи (Pr-PWB) на динамику BR реакције.....	81
3.3.6. Поређење ефеката недопираних PWB, Li-PWB, Ca-PWB, Ce-PWB и Pr-PWB на динамику BR реакције	83
3.3.7. Допираних и недопираних фосфат-волфрамових бронзи као хетерогени катализатори у оксидационим процесима који укључују водоник-пероксид.....	84
4. ЗАКЉУЧАК	88
5. ЛИТЕРАТУРА	92
6. ПРИЛОГ	107
7. БИОГРАФИЈА.....	123
8. Радови проистекли из докторске дисертације.....	124

УВОД

Термичким третманом 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине и њених соли добијају се фосфат-волфрамове бронзе. Фосфат-волфрамове бронзе, добијене на овај начин, недовољно су испитане бронзе и о њиховом хемијском понашању и структури се мало зна.

Осцилаторним хемијским реакцијама називају се реакције у којима концентрације интермедијера наизменично расту и опадају, односно осцилују у времену. Ове реакције су изразито осетљиве на различите спољашње и унутрашње пертурбаторе. Коришћење бронзи као унутрашњег пертурбатора осцилаторног система, намеће се као једна од могућих метода за добијање додатних информација о особинама бронзи, али и за њихову идентификацију. *Briggs-Rauscher* (BR) осцилаторна реакција представља оксидацију малонске киселине у присуству водоник-пероксида и калијум јодата, катализовану јонима мангана. BR реакција може да се одиграва на собној температури и једна је од најосетљивијих осцилаторних реакција на додатак анализата, због чега је и изабрана за испитивање фосфат-волфрамових бронзи у овој докторској дисертацији. Ово је први пут да се BR осцилаторна реакција користи као оруђе за испитивање нерастворног (или слабо растворног) чврстог материјала, као што су фосфат-волфрамове бронзе и њени допанти, који се такође по први пут испитују на овај начин. Због свега наведеног, ова дисертација представља пионирску везу између науке о материјалима и нелинеарне динамике.

Дисертација је подељена на три фазе:

1. *Синтеза и карактеризација недопираних фосфат-волфрамових бронзи (PWB) и фосфат-волфрамових бронзи допираних катјонима прве и друге групе ПСЕ (Li-PWB и Ca-PWB), као и тровалентним катјонима ретких земаља (Ce-PWB и Pr-PWB)*

Као што је већ споменуто, фосфат-волфрамове бронзе се добијају термичким третманом 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине и њених соли [1-3]. Користећи рендгенско зрачење, *Keggin* је први одредио кристалографску структуру 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине [4], па се узима да њену основну структурну јединицу чини *Keggin-ов* анјон [5-8]. После „рушења” *Keggin-овог* анјона термичким третманом, настају бронзе код којих је распоред тетраедара PO_4 и октаедара WO_6 такав да образују пентагоналне или хексагоналне канале [9]. Волфрамове бронзе допираних металима I и II групе Периодног система елемената (ПСЕ), поседују електрична својства у распону од полупроводника до проводника, у зависности од концентрације атома метала у датој бронзи, док у неким случајевима бронзе прелазе и у суперпроводно стање [10]. Волфрамове бронзе се користе у батеријама и горивним ћелијама, а такође су и добри катализатори за електро-редукцију кисеоника у киселим електролитима [11]. Ова фаза дисертације укључује синтезу и карактеризацију недопираних фосфат-волфрамових бронзи (PWB) и фосфат-волфрамових бронзи допираних катјонима прве и друге групе ПСЕ (Li-PWB и Ca-PWB), као и тровалентним катјонима ретких земаља (Ce-PWB и Pr-PWB). О детаљној структури бронзи добијених термичким третманима, као и њиховом хемијском понашању, врло мало се зна и практично нема литературних података. Јасно је, да свако додатно испитивање, укључујући и примену потенцијално нових метода, доприноси бољем разумевању понашања ових бронзи. Разумевање

понашања бронзи, као и утицаја допирања на хемијско понашање, од кључног је значаја за проширивање примене бронзи.

2. Испитивање утицаја фосфат-волфрамових бронзи на динамику осцилаторне Briggs-Rauscher (BR) реакције

Briggs-Rauscher (BR) осцилаторна реакција се због своје изражене осетљивости на присуство адитива, намеће као једна од могућих метода за добијање додатних информација о особинама бронзи, али и за идентификацију одређених бронзи. BR реакција у осцилаторном режиму може бити „угушена“ (инхибирана) додатком различитих активних анализата - пертурбујућих агенаса [12-14]. У овој фази дисертације оптимизована је процедура за додавање чврстог, слабо растворног узорка у BR осцилаторну реакцију. Додају се различите масе недопиране фосфат-волфрамове бронзе (PWB) и фосфат-волфрамових бронзи допираних катјонима прве и друге групе ПСЕ (Li-PWB и Ca-PWB), као и тровалентним катјонима ретких земаља (Ce-PWB и Pr-PWB) и прати се њихов утицај на основне параметре BR осцилаторног система (дужина осцилограма, број осцилација и величина амплитуде). Конструирају се калибрациони дијаграми који представљају дужину осцилаторног периода (или време осциловања BR система) у функцији додате масе бронзе. Различите бронзе дају различит одговор у осцилаторном систему, што резултује различитим нагибом калибрационих кривих. Ово отвара могућност за идентификацију допаната фосфат-волфрамових бронзи уколико је позната маса бронзе додата у систем, али и за одређивање непознате масе бронзе, уколико се зна о којој бронзи је реч.

3. Повезивање особина фосфат-волфрамових бронзи са одговарајућим одговором Briggs-Rauscher (BR) осцилаторног система

У овој докторској дисертацији се први пут BR осцилаторна реакција користи као оруђе за испитивање нерастворног (или слабо растворног) чврстог материјала, као што су фосфат-волфрамове бронзе. Повезивање особина фосфат-волфрамових бронзи са одговарајућим одговором *Briggs-Rauscher* осцилаторног система је најзахтевнија фаза ове дисертације, с обзиром на велику сложеност BR хемијског осцилатора и недовољно разјашњеног осцилаторног механизма [15-17]. Додатак слабо растворног материјала повећава нехомогеност осцилаторног система, што може имати утицај на осцилаторну динамику [18]. Такође, бронзе својим потенцијалним каталитичким деловањем [11] могу мењати енергију активације појединих реакција у сложеном осцилаторном механизму и тиме утицати на целокупан осцилаторни процес.

1. ОПШТИ ДЕО

1.1. Хетерополи једињења и полиоксометалати

Хетерополи једињења имају скоро два века дугу историју [19]. У овој групи једињења посебно се издвајају хетерополи киселине због својих интересантних особина као што су редокс својства и велико јонско наелектрисање, на којима се заснива њихова примена. Хетерополи киселине су део велике класе полиоксометалата (ПОМ), са инкорпорисаним анјонима који се називају хетерополи анјони. Веза метал-кисеоник је примарна структурна компонента хетерополи анјона. Јако стабилан и компактан скелет хетерополи анјона граде октаедри који су међусобно повезани преко атома кисеоника. Још од 1826. године када је *Berzelius* синтетисао први полиоксометалат, $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [20], хетерополи једињења су позната као аналитички реагенси, катализатори, као биохемијска и биомедицински активна једињења [21,22]. Најпознатија група ПОМ је она код које су хетероатоми окружени кавезом прелазних метала ($M=\text{Mo}$ и W), као резултат полимеризације молибденових и волфрамних киселина. Поред Mo и W , неки други елементи попут V , Nb , Ta и U подлежу полимеризацији како би формирали полиоксометалате у киселим условима, али у ограниченој мери. Разликују се два типа ПОМ-а молибдена и волфрама: изополиоксометалат и хетерополиоксометалат. Изополиоксометалат садржи само молибден или волфрам заједно са кисеоником и водоником, док хетерополиоксометалат поред молибдена или волфрама, кисеоника и водоника садржи један или два атома другог елемента, односно хетероатома. У улози хетероатома може се наћи више од 60 елемената из свих група Периодног система елемената (ПСЕ).

Сходно томе постоји неколико типова структура, међу којима се посебно истичу Keggin-ови јони синтетисани 1934. године [23] и Wells-Doson-ови јони са структуром утврђеном 1953. године [24]. Општа формула Keggin-ових хетерополи киселина може се представити као $\text{H}_{(8-x)}\text{XM}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$ ($X^{x+}=\text{P}^{5+}$, Si^{4+} , As^{5+} , Ge^{4+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , где је X централни или хетероатом, x његов оксидациони број; $M=\text{Mo}$, W , V , Nb где је M атом метала; док је $n=6-31$ и означава број молекула воде). Keggin-ова структура састоји се од централног XO_4 тетраедра окруженог са дванаест помало деформисаних MO_6 октаедара, спојених преко атома кисеоника. Од хетерополи киселина са Keggin-овом структуром посебно се издваја 12-волфрамфосфорна киселина код које је $X=\text{P}$, $M=W$, $n=29$ па се сходно томе њена формула може записати као $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\times 29\text{H}_2\text{O}$ (29-PWA). Претходна испитивања 12-волфрамфосфорне киселине (TGA, DTA, XRPD, SEM) су показала да она може кристалисати са 29, 21, 14 и 6 молекула воде [1], при чему је најстабилнији кристалохидрат са 6 молекула воде – $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\times 6\text{H}_2\text{O}$ (6-PWA). Хетерополи киселине и њене соли се могу успешно користити као прекурсори за добијање волфрамних бронзи, што представља само једну од бројних примена ових једињења. Хемијска и електрохемијска проводљива својства ових одабраних једињења су постала посебно занимљива после открића њихове суперјонске протонске проводљивости на собној температури ($\sigma = (1-100)\times 10^{-3}$ S/cm) 1979. године од стране *Nakamura* и његових сарадника [25]. Поменута једињења, као нови материјали, су потенцијално корисна за различите уређаје у чврстом стању: као електрохромски дисплеји и сензори, као мембране за измену протона у горивним H_2/O_2 ћелијама и јон-селективне мембране [26].

Како би се омогућила употреба ПОМ-а као мембрана за измену протона у горивним ћелијама или у батеријама [27-29], неопходна је протонска проводљивост (не нижа од $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$).

Међутим, хетерополи једињења имају и извесне недостатке. Осетљива су на услове околине: релативну влажност и температуру и имају ниску специфичну површину ($20\text{-}30 \text{ m}^2/\text{g}$) [19]. Ови недостаци се могу избећи на неколико начина: ако се хетерополи једињења уграђују у композите и/или полимере, ако се ПОМ користе као соли хетерополи киселина нерастворљиве у киселини, или ако се хетерополи једињења користе као прекурсори за добијање других једињења као што су бронзе [29].

Примене ПОМ-а су повезане са њиховом величином, великом јонском тежином и редокс карактеристикама, поларитетом, расподелом површинског наелектрисања, способношћу преноса/складиштења електрона и протона и тако даље.

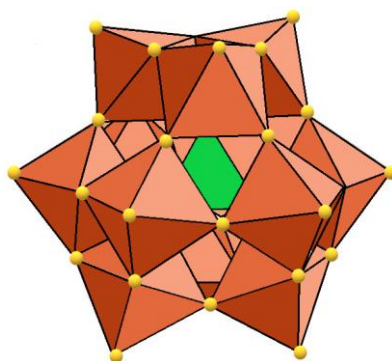
1.1.1. Историјат *Keggin-ових* полиоксометалата

Велики део модерне хемије ПОМ-а заснива се на већ поменутој *Keggin-овој* структури. С обзиром на чињеницу да је *Keggin-ов* тип структуре најстабилнији, он је и најдетаљније проучаван. Један од најранијих извештаја о овим једињењима датира из 1826. године када је *Berzelius* описао жути преципитат, добијен при додавању амонијум-молибдата у фосфорну киселину, који је сада познат као фосфомолибденска киселина, чија је хемијска формула $(\text{NH}_3)(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ [20]. За описивање потенцијалних структурних модела до касних 1920-их година, коришћена је координациона теорија *Alfreda Wernera*, која се заснива на ковалентној вези између свих састојака [30]. Све до појаве рендгенске дифракционе технике није било могуће решавање структуре хетерополи једињења. 1908. године *Rosenheim* је прихватио и развио претпоставке које су изнели *Miolati* и *Pizzighelli*, при чему је постао вероватно најбољи истраживач у области хемије полианјона. Структура хетерополи киселина се, према *Miolati-Rosenheim-овој* теорији, заснива на шест координисаних хетероатома са MO_4^{2-} или $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ анјонима као лигандима или прикљученим групама. Као подршка *Miolati-Rosenheim-овој* теорији послужиле су изоловане соли, $(\text{CN}_3\text{H}_6)_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \times 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$. Доста тога се променило 1928. године када је *Linus Pauling* предложио неконвенционалну, фасцинантну и у то време контроверзну структуру хетерополи киселина, која личи на оно што данас називамо „домаћин-гост“ системима [4]. У *Pauling-овом* моделу, централна XO_4 група је обавијена неутралном љуском $\text{W}_{12}(\text{OH})_{36}\text{O}_{18}$ (или $(\text{W}(\text{OH})_3\text{O}_{1,5})_{12}$), која се може посматрати као виртуелно скраћени тетраедар састављен од дванаест $\text{W}(\text{VI})$ и осамнаест O центара, који дефинишу врхове и ивице, респективно. Сваки од дванаест металних центара показује октаедарску координацију са кисеоником и координате за три мостна (премошћавајућа) оксо/оксидо лиганда и три терминална хидроксо/хидроксидо лиганда [30]. Структура дефинисана на овај начин је била донекле погрешна јер је *Pauling* посматрао само угао који се дели између MO_6 октаедара [4]. У жељи да привуче кристалографско интересовање за овај проблем, *Pauling* је 1930. године ступио у контакт са *Bragg-овом* истраживачком групом, при чему је дошло до сусрета са др *James Fargher Keggin-ом*, што је изазвало прекретницу у историји хемије ПОМ-а [31,32]. На Слици 1 приказан је *Keggin-ов* лик.



Слика 1. Др James Fargher Keggin (31.12.1905. – 11.5.1993.)

Након неколико година, *Keggin* је успешно утврдио положаје атома волфрама и фосфора и проценио релативни положај атома кисеоника за $H_3[PW_{12}O_{40}] \times 5H_2O$ формулу, коришћењем рендгенске дифракционе технике [33,34]. *Keggin* је структуру описао као свеукупну тетраедарску врсту, која се састоји од дванаест WO_6 октаедара, груписаних у три тријаде (W_3O_{15}) које се повезују заједничким ивицама и рогљевима и на тај начин окружују централни PO_4 тетраедар. Током времена, ова топологија је постала уобичајено називана *Keggin-овом* структуром. На Слици 2 приказан је *Keggin-ов* анјон.



Слика 2. *Keggin-ов* анјон: зеленом бојом представљен је PO_4 тетраедар, наранџастом WO_6 октаедри, док су жутом бојом назначени положаји атома кисеоника [35]

Нешто касније, *Bradley* и *Illingworth* су испитивањем 12-волфрамфосфорне хетрополи киселине, $H_3[PW_{12}O_{40}] \times 29H_2O$, потврдили да ови анјони заиста постоје и одредили су њихову структуру коришћењем рендгенске структурне анализе поликристалног праха [36].

1.1.2. Номенклатура хетерополи једињења

У литератури постоји недоследност када је реч о номенклатури хетерополи једињења. Старији начин номенклатуре ових једињења укључивао је додавање префикса имену централног атома, као што су „волфрамат“ („молибдат“) или у случају киселина „волфрамо“ („молибдо“) киселина или на пример „фосформолибдат“ или „силикомолибдат“. За означавање броја атома волфрама или молибдена око централног атома користили су се грчки префикси, што се најбоље може видети на примеру назива „додекаволфрамсилицијумове киселине“. Систем номенклатуре који примењује IUPAC (Међународна унија за чисту и примењену хемију) разликује се од претходно описаног начина номенклатуре. Дакле, према IUPAC номенклатури број атома волфрама или молибдена око централног атома означава се арапским бројем на почетку назива

хетерополианјона. Затим следи префикс „волфрамо“ или „молибдо“ па назив једноставног анјона или киселине који обухвата централни атом у одговарајућем оксидационом стању. Централни атом се може додатно означити римским бројевима, како би се избегла недовољна прецизност при давању назива. Треба напоменути да је потребан побољшан начин номенклатуре који би обухватао тренутно разумевање структуре и особина хетерополи једињења, укључујући оксидационо стање централног атома и степен полимеризације. Предложена номенклатура се заснива на проширењу IUPAC-ових назива, омогућавајући прецизније описивање хетерополи једињења помоћу софистицираних метода структурне анализе. У оваквом начину номенклатуре, у датом хетерополи једињењу оксидациона стања централних атома означавају се римским бројевима који се пишу у загради, док се периферни атоми означавају префиксима „волфрамо“, „молибдо“ или „ванадо“. Стехиометрија тетраедра и октаедра око централних и периферних атома означава се курзивним префиксима латиницом, као што су „*oct*“ или „*tet*“. Број централних и периферних атома означава се арапским бројевима. Степену полимеризације се даје приоритет кроз двоструки члан који долази пре имена, у случајевима када се зна о ком хетерополианјону је реч. Наелектрисање анјона означава се арапским бројем који следи иза назива. Означавање веза између централних атома врши се помоћу грчких слова у имену [37]. Табела 1 пружа примере IUPAC-ове номенклатуре и предложеног система називања [37].

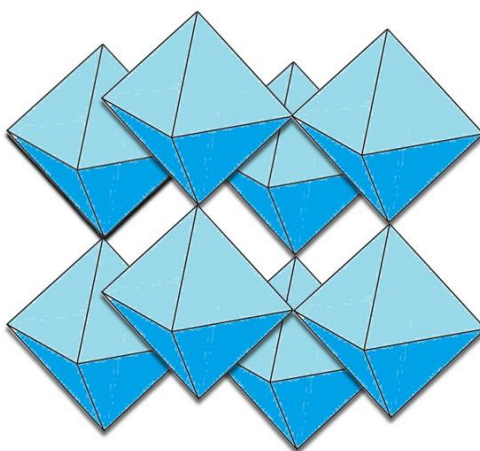
Табела 1. IUPAC номенклатура хетерополи једињења		
Формула	Некадашњи IUPAC-ови називи	Предложени називи
$H_4[SiW_{12}O_{40}]$	12-волфрамсилицијумова киселина	12- <i>oct</i> -волфрамо- <i>tet</i> -силицијумова(IV) киселина
$Cs_3H[SiW_{12}O_{40}]$	Трицезијум моноводоник додекаволфрамосиликат	Цезијум моноводоник 12- <i>oct</i> -волфрамо- <i>tet</i> -силикат(IV)
$Na_3[P^{5+}Mo_{12}O_{40}]$	Тринатријум додекамолибдофосфат(V)	Натријум 12- <i>oct</i> -молибдо- <i>tet</i> -фосфат(V)
$K_5[P^{5+}Mo_{10}V_2O_{40}]$	Пентакалијум декамолибдодиванадо фосфат(V)	10- <i>oct</i> -молибдо-2- <i>oct</i> -ванадо- <i>tet</i> -фосфат(V)

1.2. Волфрамове бронзе

Редуковане бронзе оксида прелазних метала привлаче велику пажњу још од 1825. године када је *Wöhler* открио натријум-волфрамат, Na_xWO_3 , захваљујући релативно великој стабилности катјона волфрама, при чему је назвао ове материјале бронзама, због њиховог металног сјаја [38]. Термин бронзе је убрзо проширен на велики број оксида прелазних метала, чија општа формула се може записати као $A_xM_yO_z$, где А представља сваки велики катјон, М прелазни метал који може бити Ti, V, Mn, Nb, Mo, Ta, W, Re. Када се у улози прелазног метала, М, налази волфрам, општа формула волфрамних бронзи се може записати као A_xWO_3 . Редуковани оксиди прелазних метала попут Mo_4O_{11} и ReO_3 се често класификују као бронзе [39]. Бронзе представљају фасцинантна, стехиометријска и нестехиометријска једињења, обично су интензивне боје, металног сјаја, хемијски су инертне чак и у присуству јаких киселина и показују метално или полупроводно понашање [39]. *Raveau* је са својом истраживачком групом успео да синтетиче веома велики број редукованих једињења фосфата прелазних метала опште формуле $A_xP_yM_zO_w$ где је $M=Ti, V, Nb$ и W , у којима су неки од MO_6 октаедара замењени или монофосфатним, PO_4 , или дифосфатним, P_2O_7 , групама [40]. Ова једињења, нарочито

фосфат-волфрамове бронзе, где је $M=W$ показују исто или слично понашање као бронзе, укључујући боју, метални сјај и високу електронску проводљивост.

Иако су синтетисане многе волфрамове бронзе са различитим А катјонима, највише су проучаване оне код којих је А јон неког алкалног метала [39]. На пример, Na_xWO_3 са $0 \leq x \leq 1$, формира серију чврстих раствора металног натријума у WO_3 . Структура WO_3 је слична ReO_3 структури, приказаној на Слици 3, која се састоји од WO_6 октаедара који деле углове у три димензије (3D) како би формирали мрежу са великим, међусобно повезаним, празним кубоктаедарским шупљинама. Кубоктаедарске шупљине имају облик кубоктаедра, геометријског тела које се састоји од осам једнаких троугластих површина и шест једнаких квадратних површина. Треба имати у виду да је структура WO_3 значајно деформисана од идеалног приказа датог на Слици 3 због тога што су WO_6 октаедри који изграђују WO_3 заправо благо нагнути, те да су W–O удаљености неједнаке [40,41].



Слика 3. Структура ReO_3 [39]

Катјони А су смештени у кубоктаедарским шупљинама и када је $x=1$, $NaWO_3$ формира идеалну, стехиометријску и кубичну структуру [39]. Особине бронзи попут боје и структуре се значајно мењају у зависности од њиховог састава, па је тако WO_3 бледо зелене боје и са повећањем x у Na_xWO_3 боја се мења у сиву, плаву, љубичасту, црвену, наранџасту и на крају у златно-жуто, при јако високом садржају натријума [39]. Што се тиче електричне проводљивости волфрамових бронзи, WO_3 је изолатор, док се за Na_xWO_3 електрична проводљивост повећава са повећањем x . При вредностима $x \geq 0,28$, ови јако обојени материјали прелазе из полупроводничког у метално понашање [39].

Електронска својства волфрамових бронзи (и уопштено бронзи) се могу објаснити помоћу *Goodenough-овог* модела [39,41,42], у ком сваки кисеоник гради *sp* хибридизоване орбитале усмерене ка суседним атомима волфрама. Ове *sp* хибридизоване орбитале кисеоника се могу преклапати са *bs*, *bp* и *5d* (e_g) орбиталама централних атома волфрама како би формирали σ и σ^* траке. Слично томе, волфрамове *5d* (t_{2g}) орбитале могу се мешати са p_π орбиталама кисеоника како би се формирале π и π^* траке. Нивои су попуњени са 24 електрона WO_3 . π^* трака од W *5d*, t_{2g} , која представља проводну зону, празна је, па је сходно томе WO_3 изолатор [39]. Другачија ситуација је код A_xWO_3 бронзи где А катјони донирају своје електроне у проводну зону или на нивое који се налазе непосредно испод дна проводне зоне, делимично је попуњавајући, што узрокује метално понашање [39].

1.2.1. Опште методе за припрему волфрамских бронзи

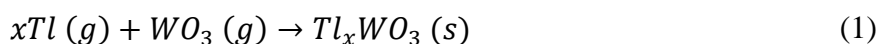
Користе се неколико основних метода за припрему волфрамских бронзи [44]. То су:

1. Електролитичка редукција

Једна од главних метода за припрему волфрамских бронзи је редукција поливолфрамата. Ову реакцију је могуће извести на неколико начина. Оригинална *Wöhler-ова* метода [45] подразумева загревање поливолфрамата у струји водоника. *Wright-ова* метода добијања волфрамских бронзи [46] укључује редукцију поливолфрамата и њихово мешање са цинком, калајем или другим елементима, док је *Scheibler* примењивао електролитичку редукцију растопљеног материјала [47]. *Brunner-ова* метода добијања волфрамских бронзи подразумева загревање смеше поливолфрамата и волфрам-диоксида у вакууму [48], док су *Magneli* и *Blomberg* [48] синтезу алкалних волфрамских бронзи вршили редукцијом са водоником и волфрам-диоксидом и електролизом. Припрема поливолфрамата подразумева загревање алкалних карбоната са волфрам-триоксидом, док је волфрам-диоксид припреман загревањем волфрам-триоксида у смеси са одређеном количином волфрама у вакууму. За електролитичку редукцију користе се угљеничне или платинске електроде, при чему кристали бронзе расту на катоди, а кисеоник се ослобађа на аноди. Иначе је електролитичка редукција најуспешнија метода за раст великих монокристала, али је јако тешко пронаћи оптималне експерименталне услове и управо из тог разлога је контрола температуре топљења јако важна. Овом техником се могу добити и молибденове бронзе, које су мање стабилне у поређењу са одговарајућим волфрамским бронзама [44].

2. Реакција у парној фази

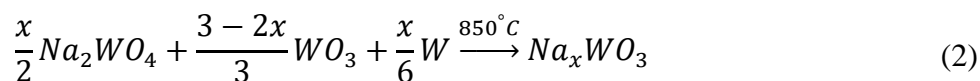
Као пример реакције у парној фази, може послужити следећа реакција [44]:



при чему се кристали бронзе таложе на хладном делу реакционе посуде. Ова метода је погодна само у оним случајевима када је метал А значајно испарљив на високим температурама и када се прилично лако може манипулисати на собној температури, што искључује употребу алкалних метала. Овим поступком су припремани добри монокристали Tl_xWO_3 [44,49].

3. Реакција у чврстом стању

Ова реакција представља најсвестранију методу. Врши се загревање фино самлевених реагенаса у вакууму при чему се одиграва следећа реакција [44]:



Највећа вредност x која се може добити на овај начин је око 0,8. Како би се избегло разбијање веома стабилне решетке волфрамата, користи се алтернативна реакција [44,50]:

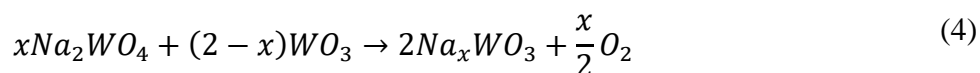


Проширење основне методе подразумева употребу високих притисака, при чему се реакција изводи у платинској посуди, у хидрауличној преси под притисцима од 60 до 65 kbar [44,51]. На овај начин је припреман кубни K_xWO_3 , као и неколико фаза у системима волфрама и молибдена.

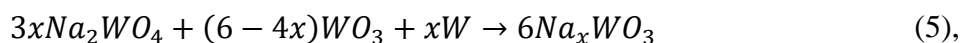
Припрема литијум-волфрамових бронзи обухвата загревање смеше литијум поливолфрамата и волфрам-диоксида ($\sim\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{WO}_3 + 0,3\text{WO}_2$) на температури од око 850 °C у вакууму или пак електролитичку редукцију растопа литијум поливолфрамата ($\sim\text{Li}_2\text{O} \times 2\text{WO}_3$, при густини струје на катоди од око 0,6 A/cm²). Производ који се добија на овај начин је плави или плаво-љубичасти кристални прах, док се електролизом добијају тамно плави кристали неправилног облика. Фотографије праха су показале да је у питању перовскитни тип структуре, што значи да је структура изоморфна, какву има натријум-волфрамова бронза. Дужина ивице коцке од отприлике 3,72 Å је незнатно варијала за различите препарате, што указује на чињеницу да супстанца има особине бертолида. Састав је грубо одређен као Li_xWO_3 ($x=0,3$ или 0,4).

Натријум-волфрамове бронзе обично се припремају редукцијом растопа смеше натријум-волфрамата, Na_2WO_4 , и волфрам-триоксида, WO_3 , на температури од 800 °C до 1200 °C. Редукција се осим на овај начин може извести и гасовитим водоником, електролизом, помоћу волфрам-диоксида, WO_2 , или металима. Електролиза је најпогоднија метода, али се могу користити и друге алтернативне методе које захтевају употребу метала волфрама или WO_2 .

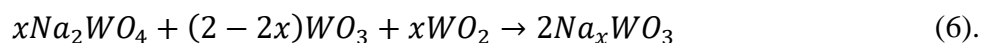
Електролитичка редукција се представља следећом једначином:



Реакција са металним волфрамом се представља једначином:



а са волфрам-диоксидом као:



Још један од начина за припрему волфрамових бронзи је микроталасна синтеза [52], у којој се као редукционо средство користи волфрамов прах.

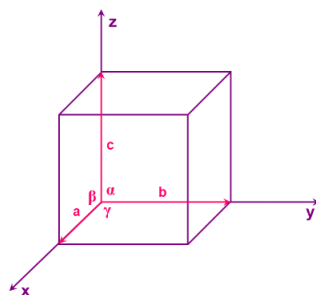
4. Термички третман

Термички третман као метода за припрему волфрамових бронзи заснива се на фазним трансформацијама различитих хидрата 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине и њених соли [1,2]. Претходно изведена истраживања [1,2] су показала да се хетерополи једињења успешно могу користити као прекурсори у процесу синтезе фосфат-волфрамових бронзи. Током калцинације, која представља процес

контролисаног загревања хидрата 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине или њених соли на високим температурама, долази до постепених губитака молекула воде из ових хидрата и формирања анхидрованих фаза. Анхидроване фазе су обично мање густине, односно имају отовренију структуру, што омогућава интеркалацију других врста материјала и доводи до структурних фазних промена. Како је познато да 12-волфрамфосфорна хетерополи киселина и њене соли имају структуру *Keggin-овог* ањона, током процеса калцинације долази до рушења ове структуре и формирања бронзи. Ова метода припреме бронзи је у овој докторској дисертацији коришћена за синтезу недопираних и допираних фосфат-волфрамових бронзи.

1.2.2. Структура волфрамових бронзи

За описивање структуре кристалних система, какви су волфрамове бронзе најчешће се користи јединична ћелија (назива се још и основна или елементарна ћелија). Јединична ћелија се понавља у свим правцима како би се формирала цела кристална структура. Имагинарно је просторна решетка кристала, спајањем тачака решетке правим линијама, подељена на идентичне паралелопипеде. Сваки од ових паралелопипеда представља јединичну ћелију. Паралелопипед је геометријско тело које је састављено од шест идентичних страна, свака од ових страна је паралелограм. У кристалографији се јединична ћелија обично бира на тај начин да њене ивице имају најкраће дужине (односно што мању запремину) и да углови између ивица буду што ближи правом углу (односно да има максималну симетрију). У тродимензионалном простору, јединична ћелија је паралелопипед са ивицама дужине a , b и c , са угловима α , β и γ , при чему се узима да је угао α угао између ивица b и c , угао β угао између ивица a и c , угао γ угао између ивица a и b [53]. Дужине ивица јединичне ћелије и одговарајући углови под којима се оне међусобно налазе представљају параметре јединичне ћелије. Ови параметри су приказани на Слици 4. Параметри a , b и c представљају дужине ивица јединичне ћелије дуж три основне кристалографске осе. У кристалној решетки, кристалографске осе су имагинарни правци који дефинишу оријентацију и симетрију кристала. Ако кристалографске осе посматрамо као x , y и z осе, тродимензионалног, правоуглог координатног система и ако се овај координатни систем налази са почетком у углу јединичне ћелије (Слика 4), тада дужина ивице јединичне ћелије, a , представља одсечак на x -оси, дужина, b , представља одсечак на y -оси, док дужина, c , представља одсечак на z -оси. На основу познатих параметара јединичне ћелије, израчунава се њена запремина, V , као основна мера која омогућава квантификацију и анализу кристалних структура. У посматраном примеру запремина јединичне ћелије се израчунава по обрасцу, $V=a \times b \times c$. Образац за израчунавање запремине јединичне ћелије зависи од њених параметара (односно о ком типу кристалног система се ради).

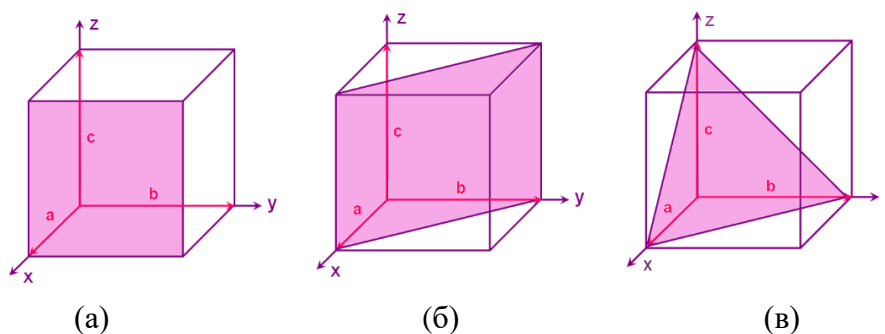


Слика 4. Параметри јединичне ћелије и кристалографске осе [53]

Јединичне ћелије се према елементима симетрије које поседују, могу поделити у седам кристалних система, који су приказани у Табели 2 [53].

Табела 2. Кристални системи		
Систем	Дужине ивица јединичне ћелије по осама	Углови
Тесерални	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Тетрагонални	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Ромбични	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Моноклинични	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ, \beta\neq 90^\circ$
Тригоналан	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
Хексагонални	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Триклични	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$

Свака јединична ћелија састављена је од система кристалографских равни, које представљају замишљене равни које се међусобно налазе на истим међуплосним размацама, који се обележавају са d . Положај одређене кристалографске равни унутар просторне решетке одређен је одсечцима које дата раван прави на кристалографским осама. По аналогији са дужинама ивица јединичне ћелије, одсечци које дата раван прави на кристалографским осама могу се обележити са a , b и c , при чему је a одсечак на x оси, b одсечак на y -оси и c одсечак на z -оси. Међутим, опште је прихваћено да се за обележавање кристалографских равни користе *Miller-ови* индекси, који представљају реципрочне вредности одсецака равни, a , b и c , сведене на најмање целе бројеве. *Miller-ови* индекси се обележавају симболима $(h\ k\ l)$, који се пишу у загради. *Miller-ови* индекси за раван у кубном систему се одређују тако што се прво одреде одсечци (a, b, c) које дата раван прави на кристалографским осама (x, y, z) , нађу се њихове реципрочне вредности $(1/a, 1/b, 1/c)$, добијени разломци се свде на заједнички именилац, при чему добијени бројиоци разломака представљају *Miller-ове* индексе [53]. У случајевима када је раван паралелна оси, пресек тежи ∞ , па *Miller-ов* индекс постаје $1/\infty=0$. На Слици 5 приказане су равни које секу једну, две или три кристалографске осе и њихови одговарајући *Miller-ови* индекси. Узмимо да су осе x, y и z дужина једнаких јединици. На Слици 5(а) видимо да осенчена раван прави одсечак a дужине осе x , дакле 1, при чему не сече осе y и z , тако да су њени одсечци $(1, \infty, \infty)$. Применом претходно описаног поступка за израчунавање *Miller-ових* индекса добијамо да је $h=1, k=0, l=0$, односно $(1\ 0\ 0)$. На Слици 5(б) осенчена раван прави одсечак a дужине осе x , дакле 1, одсечак b дужине осе y , дакле исто 1, док z -осу не сече, па су њени одсечци $(1, 1, \infty)$, а одговарајући *Miller-ови* индекси $(1\ 1\ 0)$. На Слици 5(в) осенчена раван прави одсечак a дужине x -осе, што значи 1, одсечак b дужине y -осе, дакле 1 и одсечак c дужине z -осе, дакле 1, њени одсечци су $(1, 1, 1)$, односно одговарајући *Miller-ови* индекси су $(1\ 1\ 1)$.



Слика 5. *Miller-ови* индекси равни: (а) раван која сече само x осу $(1\ 0\ 0)$, (б) раван која сече x и y осе $(1\ 1\ 0)$, (в) раван која сече x, y и z осу $(1\ 1\ 1)$ [53]

С обзиром на јако велики број оријентација које различите равни могу заузимати у различитим кристалним системима, за израчунавање *Miller-ових* индекса користе се одговарајући компјутерски програми. Познавање *Miller-ових* индекса одређене равни је важно јер се они користе за израчунавање међуплосних размака, d_{hkl} , између две паралелне равни. Израчунавања се врше према одговарајућим формулама у зависности од типа кристалног система. Међуплосни размак (растојања), d_{hkl} , један су од главних чинилаца опште познатог *Bragg-овог* закона дифракције ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$, у коме је λ таласна дужина рендгенских зрака, n је цео број и уједно означава ред рефлексije, θ је упадни угао зрака у односу на кристалографске равни). На овом закону се заснива одређивање структуре кристала помоћу дифракције рендгенских (X)-зрака [53].

Hägg и *Magnéli* [44,54] су успели, управо коришћењем рендгенских метода, да одреде структуру волфрамних бронзи и сродних оксида волфрама. Постоје три опште особине које одликују кристалне структуре волфрамних бронзи [44]:

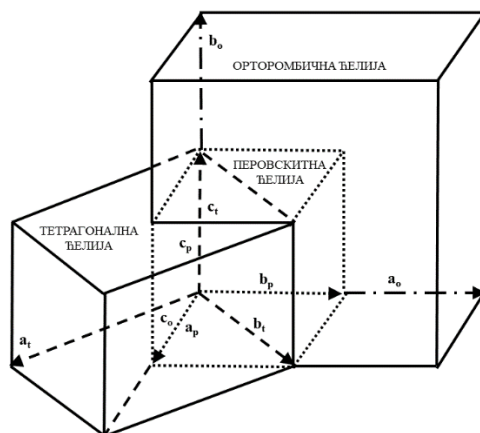
1. Симетрија структуре се смањује са смањењем вредности x у A_xWO_3 .
2. Одређена усвојена структура зависи у великој мери од јонског радијуса A .
3. Све структуре се заснивају на повезивању WO_6 октаедара који имају заједничке углове.

Утврђено је да постоји три различите врсте структура волфрамних бронзи [55]. У стабилном облику то су:

1. Перовскитне волфрамне бронзе – формирају их Li, Na, Zr, Al, Sb, елементи ретких земаља.
2. Тетрагоналне волфрамне бронзе – образују их Li, Na, Sn, Pb.
3. Хексагоналне волфрамне бронзе – формирају их K, Rb, Cs, In, Tl, дакле обично велики јони.

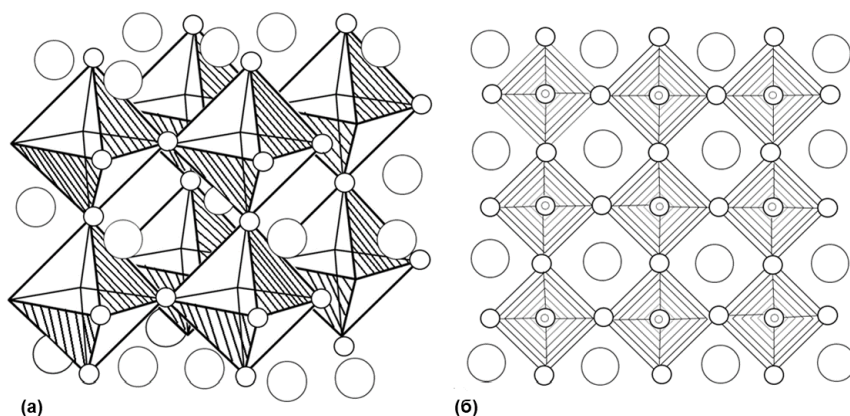
1.2.3. Перовскитне и тетрагоналне волфрамне бронзе

Код перовскитног типа волфрамних бронзи, ланци WO_6 октаедара са заједничким угловима се налазе у три ортогоналне референтне осе [55] означене са a_p , b_p и c_p на Слици 6, док је одговарајућа перовскитна јединична ћелија представљена тачкастим линијама.



Слика 6. Јединичне ћелије перовскитне, тетрагоналне и орторомбичне кристалне решетке волфрамних бронзи [55]

На Слици 7 представљена је A_xWO_3 идеализована кристална структура перовскитне волфрамове бронзе. У центру правилне јединичне ћелије, која је приказана на Слици 7(а), налази се атом метала, А, тачније део x овог атома, па се сходно томе ова структура може посматрати као неки вид структуре између WO_3 и перовскитне AWO_3 структуре, иако до потпуног уграђивања атома А (када је $x=1$) никада није дошло [55].

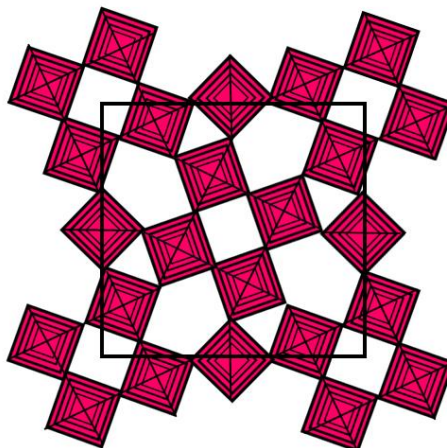


Слика 7. Кристална структура перовскитне волфрамове бронзе опште формуле A_xWO_3 . (а) Перспектива која приказује WO_6 октаедре који деле углове. Атоми А (велики кругови) налазе се у „кавезима перовскита“. (б) Пројекција ове структуре на $(0\ 0\ 1)$ раван, која приказује прозоре које формирају четири WO_6 октаедра [55]

Као и код WO_3 , атоми волфрама не заузимају баш централну позицију унутар својих октаедара, па су због тога узастопна $W-W$ растојања дуж једног ланца наизменично дуга и кратка, што води до формирања тетрагоналне, орторомбичне и кубне симетрије, код којих је сваки од параметара јединичне ћелије удвостручен [55]. Тетрагонална и орторомбична јединична ћелија су приказане на Слици 6. Параметри (осе) тетрагоналне јединичне ћелије су означени са a_t , b_t и c_t , док су параметри орторомбичне јединичне ћелије означени са a_o , b_o и c_o . Ако се посматра пројекција кристалне структуре перовскитне волфрамове бронзе на раван $(0\ 0\ 1)$ (Слика 7(б)), изгледа као да атоми А заузимају тунел који је квадратног пресека и чија оса иде дуж c_p осе. Овај квадрат, који је повезан преко 4 атома кисеоника (представљених малим круговима на Слици 7(б)), посматра се као прозор, док се читава структура посматра као да настаје слагањем у три правца перовскитних решетака, које међусобно „комуницирају“ са прозорима и које задобијају облик дијаманата због нагињања WO_6 октаедара [55].

Основна структура тетрагоналних волфрамових бронзи се посматра као да је изграђена од две перовскитне решетке основне структуре фосфат-волфрамових бронзи и два WO_6 октаедра, спојених заједничким угловима, као што приказује пројекција на Слици 8 [55]. Због тога јединична ћелија са параметрима од око 12,6, 12,6 и 3,8 Å садржи укупно 10 WO_6 октаедара који граде прстенове од три, четири и пет октаедара [55]. Такав начин спајања се не може реализовати у равни $(0\ 0\ 1)$ помоћу правилних октаедара, због чега долази до дисторзија у $O-O$ растојањима бар оних WO_6 октаедара који граде решетке перовскита. Из наведених разлога, петоугаони пресеци нису правилни петоуглови. Јони метала, А, налазе се у тунелу c_t осе, који је у овом случају троугластог, квадратног или петоугаоног облика (који се уочавају на Слици 8), па се назив „тунелска структура“ често користи за класификацију овакве мреже домаћина [55]. Узастопни,

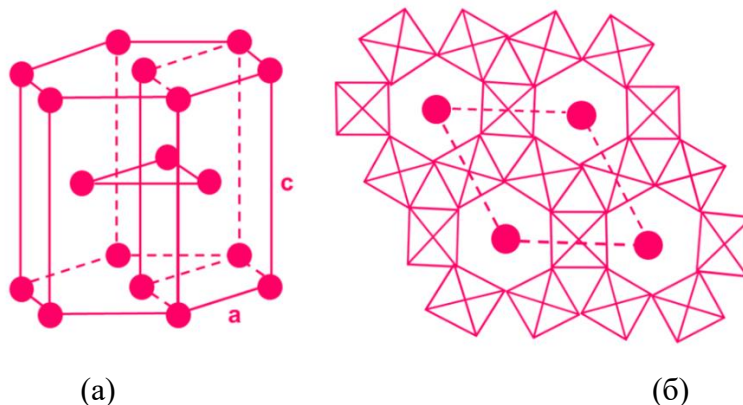
аналогни (0 0 1) пресеци су наслагани дуж c_t осе, при чему се резултујућа структура формира слагањем три типа решетке, повезаних заједничким угловима WO_6 октаедара, у којима се могу налазити уметнути јони метала А. Треба напоменути да оваква симетрија не подразумева да су сви W атоми у самом центру октаедра. Поједини W атоми се не налазе у центру октаедра. У јединичној ћелији тетрагоналне волфрамове бронзе дакле, постоје две перовскитне решетке, четири петоугаона тунелска места и четири тригонална тунелска места (Слика 8). Тригонална тунелска места могу заузети само јони мале величине, попут литијума (Li^+). За веће јоне попут, K^+ , доступна су петоугаона тунелска места [55].



Слика 8. Пројекција тетрагоналне волфрамове бронзе опште формуле A_xWO_3 на (0 0 1) раван [55]

1.2.4. Хексагоналне волфрамове бронзе

Структура прве хексагоналне волфрамове бронзе, $Rb_{0,29}WO_3$, решена је помоћу рендгенске дифракције праха [55,56]. На Слици 9 приказана је кристална структура хексагоналне волфрамове бронзе. Слика 9(а) представља јединичну ћелију хексагоналне волфрамове бронзе, са назначеним параметрима (осама) а и с, док Слика 9(б) приказује пројекцију хексагоналне волфрамове бронзе на (0 0 1) раван. Са Сликe 9(б) видимо да WO_6 октаедри који су спојени на угловима граде трочлане и шесточлане прстенове правилног пресека [55].



Слика 9. Кристална структура хексагоналне волфрамове бронзе опште формуле A_xWO_3 . (а) Јединична ћелија. (б) Пројекција ове структуре на (0 0 1) раван [44]

За разлику од тетрагоналних волфрамових бронзи, овакав распоред не захтева, *a priori*, деформисање WO_6 октаедара. У хексагоналној структури идентични комади су постављени дуж *c*-осе, стварајући тако тунеле троугластих или шестоугаоних пресека (видети Сliku 9(б)), који представљају слагање узастопних кавеза. Параметри јединичне ћелије за изучавану рубидијум волфрамову бронзу, $Rb_{0,29}WO_3$, били су $a=7,38 \text{ \AA}$ и $c=7,56 \text{ \AA}$. Највећа решетка, повезана са 18 атома кисеоника има пречник од око 4 \AA . Због тога изгледа као да је хексагонална структура стабилизована када ова решетка прима велике атоме, као што су атоми алкалних метала попут К, Rb или Cs [55].

За припрему хексагоналних волфрамових бронзи користе се две методе:

1. Хидротермална припрема појединачних кристала хексагоналне волфрамове бронзе, под притиском од 3000 атмосфера [57] је примењена код синтезе $Li_{0,30}WO_3$ и $(NH_4)_{0,33}WO_3$, при чему је постављено неколико претпоставки о локацији литијумових јона. Наиме, они могу заузети тригонално место као што је то у $Li_{0,09}K_{0,23}WO_3$ [58] или се пак могу наћи у хексагоналним тунелима где јони Li^+ нису у централном положају или су хидратисани управо због примене хидротермалне технике. Формирање хексагоналне Na_xWO_3 се такође може вршити у реакцији топљења која се изводи под притиском [57].
2. Коришћењем интеркалационе методе, увођењем различитих елемената у хексагонални WO_3 , створена су различита једињења попут H_xWO_3 , Li_xWO_3 , Na_xWO_3 , K_xWO_3 , Rb_xWO_3 и Cs_xWO_3 [59]. Интеркалација водоника у WO_3 може се реверзибилно десити електрохемијским процесом. На собној температури, рендгенски експерименти изведени „*in situ*” са хексагоналним WO_3 узорком показују да интеркалација атома водоника има мали утицај на вредности параметара ћелије: линеарно се повећава параметар a и континуирано се смањује параметар c , за вредности x мање од $1/3$. Ситуација је иста при интеркалацији алкалних јона. Међутим, за вредности x веће од $1/3$, постоји могућност уношења више од једног катјона у ћелију, до критичне вредности x , која се означава са $x_{\text{критично}}$. Изнад вредности $x_{\text{критично}}$, материјал постаје аморфан, при чему је $x_{\text{критично}}$ 1,5 за једињења са литијумом и 1,0 за једињења са натријумом. Због тога, кластери могу бити формиран у хексагоналним тунелима како би се објаснио вишак катјона уметнут у структуру у односу на максималну општеприхваћену вредност. Заиста се може приметити да се за вредности $1/3 < x < x_{\text{критично}}$, оба параметра ћелије повећавају за све алкалне хексагоналне бронзе.

Вредност параметра c од $7,56 \text{ \AA}$ у јединичној ћелији рубидијум волфрамове бронзе, $Rb_{0,29}WO_3$, одговара висини два WO_6 октаедра оријентисаних у правцу равни (0 0 1). Са структурне тачке гледишта, намећу се два интересантна проблема које би требало истражити:

1. Како се катјони распоређују у хексагоналним тунелима?
2. Постоји ли могућност деформације WO_6 октаедара?

Magneli-ево истраживање [56] је открило да су атоми Rb статистички распоређени у центру свих великих решетака, док су атоми W благо померени у правилним WO_6 октаедрима, односно не заузимају баш централну позицију. Још неколико урађених испитивања нуде комплекснији увид:

1. Истраживања која су извели *Kihlborg* и *Hussain* [60] на K_xWO_3 и Cs_xWO_3 када је $x=0,20$ и $x=0,32$ за обе наведене бронзе, су показала да је померање атома W изван центра WO_6 октаедра функција x и да опада са смањењем просечне валенце атома W. Као и код рубидијум волфрамове бронзе, атоми Cs се налазе на хексагоналној оси тунела на одређеним местима, центрима решетака. Код калијум волфрамове бронзе се, због високе топлотне енергије, предлаже да K атоми не заузимају ова одређена места, већ да су насумично распоређени по другим позицијама у тунелу.
2. Дифракција рендгенских зрака и неутронска дифракција на монокристалу $K_{0,26}WO_3$ [61] су показале да се јони калијума налазе на два неуређена места у тунелу.
3. Упоредивањем структура Rb_xWO_3 , Tl_xWO_3 и In_xWO_3 за $x=0,30$ из монокристалне дифракције [62] уочено је да су атоми Rb смештени централно у тунелу, Tl^+ јони су померени за $0,23 \text{ \AA}$ у правцу осе c , док јони In^+ могу заузимати две различите позиције изван центра, једну на хексагоналној оси и другу са одговарајућим померањима од $0,45 \text{ \AA}$ и $0,49 \text{ \AA}$. Ови положаји јона су повезани са присуством s^2 јонских парова у Tl^+ и In^+ . У сва три једињења, атоми кисеоника су такође благо померени и свеобухватна студија показује да је хексагонална симетрија, ограничена на јединичну ћелију, само апроксимација за ове структуре.

1.2.5. Имплементација волфрамових бронзи

Волфрамове бронзе имају добру електронску и јонску проводљивост, суперпроводљивост и оптичка својства, што им даје велике могућности за широку примену. Од ових особина волфрамових бронзи, суперпроводна својства попут проводљивости и суперпроводљивости су истраживана током шездесетих и седамдесетих година прошлог века. Иако сада постоје извештаји о испитивању проводљивости и електронске проводљивости волфрамових бронзи, те особине више нису главни предмет испитивања. Два важна аспекта примене волфрамових бронзи су уређаји за електрохромизам и фотохромизам. Примене електрохромизма се односе на плазма H^+ и Li^+ електрохемијско реверзибилно уграђивање на WO_3 електроде. Оптичко уграђивање се изводи тако што се плазма H^+ , Li^+ и Na^+ у WO_3 реверзибилно учврсти под зрачењем светлости, што је такође важна особина волфрамових бронзи и то је основна реакција за постизање светлосног система у боји, фотоелектричне конверзије и друге примене. Осетљивост на влагу чини ефикасном примену волфрамових бронзи у инструментима за мерење влажности, хемијским сензорима и другим уређајима.

Најбитнија потенцијална имплементација волфрамових бронзи подразумева њихову уградњу у батерије и горивне ћелије. Електроде направљене од бронзи се могу користити за одређивање рН вредности, рМ вредности метала за одређене редуктивне врсте као што су $Ag(I)$ и $Hg(II)$, као и за праћење промена потенцијала у неким оксидационо-редукционим системима. Још значајније је што постоји могућност да функционишу као електроде осетљиве на кисеоник [63]. Наиме, волфрамове бронзе испуњавају неколико услова којима се одликује кисеонична електрода попут добре електронске проводљивости и велике стабилности на најнижој рН вредности [64]. Волфрамове бронзе су такође добри катализатори за електроредукцију кисеоника у киселим електролитима, при чему им се функција може додатно побољшати допирањем са тантал-оксидом и цирконијум-оксидом у траговима [11,44,65-69]. Алкалне

волфрамове бронзе су нова врста соларног термоизолационог материјала који се примењује у прозорима са заштитом од блиског инфрацрвеног зрачења [70]. Материјал од нано-волфрамове бронзе има одличне карактеристике за уштеду енергије због своје изузетно јаке локализоване површинске плазмонске резонанције, која му даје високу видљиву транспарентност и одличне ефекте заштите од блиског инфрацрвеног зрачења који покривају скоро цео опсег блиског инфрацрвеног зрачења [71-74].

1.3. Фосфат-волфрамове бронзе

1.3.1. Откриће фосфат-волфрамових бронзи

Прва фосфат-волфрамова бронза је синтетисана потпуно случајно 1978. године када је *Raveau* са својом истраживачком групом проучавао кристалне структуре хексагоналних рубидијум-волфрамових бронзи, опште формуле Rb_xWO_3 , где је x било променљиво [62]. Из различитих смеша састава $Rb_{0,20}WO_3$, припремљена су три мала кристала у евакуисаним силицијумским ампулама на 1173 К, која су затим и тестирана. Један од ова три кристала се очигледно разликовао од осталих и неких годину дана касније је утврђена само његова структура без познавања његовог састава, јер у то време нису биле развијене лабораторијске технике недеструктивне анализе. Утврђена структура се састојала од комбинације WO_6 октаедара и тетраедарских X_2O_7 група, при чему нису знали који је то атом X [9]. Прва претпоставка је била да је дошло до реакције кристала рубидијумове бронзе са силицијумом из силицијумске цеви, међутим сви покушаји да се синтетише једињење типа $Rb-Si-W-O$ су били неуспешни. Сугестија *Michela Goreaud-a* да би атом X могао да буде фосфор, који се појавио као нечистоћа у ампули SiO_2 , а чија су величина и атомски број јако слични силицијуму, успешно је потврђена детаљном анализом система $Rb-P-W-O$. Изолован је нови оксид састава $Rb_{0,8}P_4W_{16}O_{56}$ на тај начин [75], као прва дифосфатна волфрамова бронза са номенклатуром коју је предложио *Kihlborg* 1982. године. Типичне особине овог оксида допринеле су решавању структуре овог типа једињења, при чему је примећена изузетна прилагодљивост PO_4 тетраедара на тип решетке волфрам-триоксида, као и њихова сличност са молибденовим бронзама. Уследило је откриће монофосфатних волфрамових бронзи, при чему су утврђене и пречишћене њихове кристалне структуре.

Дакле, може се извршити подела на две главне класе фосфат-волфрамових бронзи [9]:

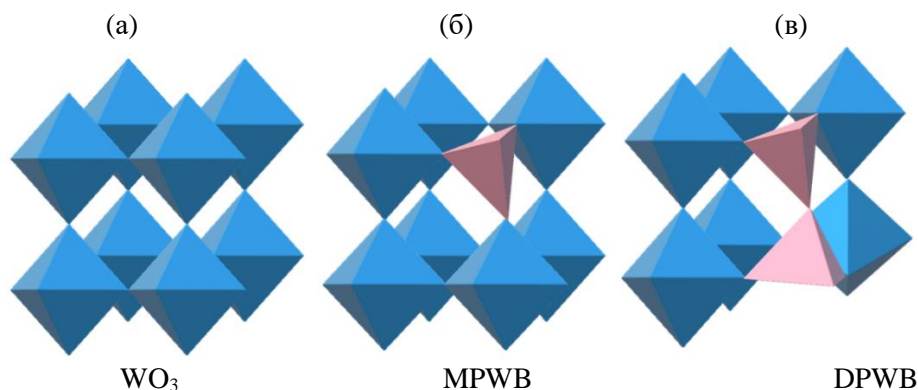
1. Монофосфатне волфрамове бронзе (MPWB) опште формуле $(PO_2)_4(WO_3)_2$ или $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$, према одсуству или присуству катјона A , убаченог у тунеле структуре бронзе, при чему је x стехиометрија катјона мале величине попут Na , K или Pb .
2. Дифосфатне волфрамове бронзе (DPWB), опште формуле $A_x(P_2O_4)(WO_3)_{2m}$, при чему је у овом случају уметнут катјон A већи и може бити K , Ba , Rb , Tl или Cs .

Код обе класе фосфат-волфрамових бронзи, m је параметар за све целобројне вредности, изузев нуле. Резултати добијени коришћењем електронског микроскопа су показали да m може да расте до великих вредности, при чему су резолуције рендгенских појединачних кристала ограничене на $m=14$ у MPWB и на $m=10$ у DPWB [9].

1.3.2. Кристалне структуре различитих фосфат-волфрамових бронзи

Кристалне структуре различитих фосфат-волфрамових бронзи представљају слојевите структуре изграђене правилним слагањем плоча са ReO_3 -типом структуре, које су међусобно одвојене фосфатним (PO_4) или дифосфатним групама (P_2O_7). Поменуте плоче су изграђене од WO_6 октаедара који имају заједничке углове, градећи при том тродимензионалну мрежу са различитим оријентацијама за различите класе и са променљивом дебелином за различита једињења из исте класе [9].

Могућност замене једног или два WO_6 октаедра једним или два PO_4 тетраедра је приказана на Слици 10. Ако посматрамо класичан перовскитни кавез састављен од осам WO_6 октаедара са заједничким угловима, видимо да један октаедар може бити замењен PO_4 тетраедром или да два суседна октаедра могу бити замењена P_2O_7 дифосфатном групом, изграђеном од два PO_4 тетраедра са заједничким атомом кисеоника. Ове замене доводе до благих локалних деформација јер су класична O-O растојања измерена у PO_4 тетраедру увек за неких $0,2 \text{ \AA}$ краћа од растојања измерених у WO_6 октаедру [9].



Слика 10. Замена WO_6 октаедара у структури ReO_3 -типа: (а) класичан перовскитни кавез; (б) један WO_6 октаедар се мења PO_4 тетраедром стварајући монофосфатне волфрамове бронзе (MPWB); (в) два суседна WO_6 октаедра са заједничким угловима се мењају P_2O_7 дифосфатном групом стварајући дифосфатне волфрамове бронзе (DPWB) [9]

Разликују се три типа ових деформација [9]:

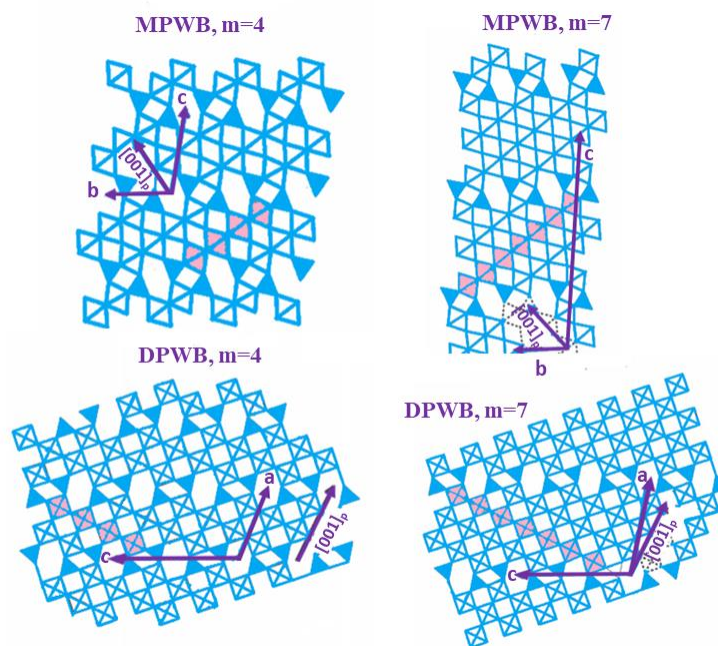
1. Деформације код којих долази до изобличавања суседних WO_6 октаедара која подразумевају продужавање неких њихових O-O растојања.
2. Деформације код којих долази до нагињања WO_6 октаедара.
3. Деформације код којих је могуће померање атома волфрама унутар самих октаедара, које подразумевају такву позицију W атома у којој он није у центру, што доводи до различитих расподела постојећих шест W-O растојања.

Једине промене O-O растојања су проузроковане правилном расподелом фосфатних група које ограничавају ивице плоча [9].

Перцепција плоча се постепено развијала. Наиме, раније се сматрало да су WO_3 октаедарске плоче изграђене само од WO_6 октаедара са заједничким угловима и да су међусобно повезане PO_4 тетраедрима. Дебљина једне плоче је директно повезана са

дужином линеарних низова WO_6 октаедара чији су правци заправо правци референтних оса перовскитног кавеза [9].

Два суседна низа дуж $[001]_p$ осе имају или исти број октаедара ($m=2$) за парне m чланове, или се разликују за једну јединицу, дакле могу бити $[\frac{(m+1)}{2}]$ и $[\frac{(m-1)}{2}]$ за непарне m чланове [9], што је приказано на Слици 11. Оваква перцепција структуре је затим побољшана тиме што је узета у обзир и дужина низова дуж других референтних оса перовскита: $[100]_p$ и $[010]_p$ (делови који су осенчени светло-розе бојом на Слици 11), тако да без обзира да ли је m парно или непарно, број WO_6 октаедара у овом правцу је исти и једнак је m [9]. Дакле, m вредност је директно повезана са дебелином октаедарске плоче. Пошто су PO_4 тетраедри или P_2O_7 групе чврсто повезане са једном октаедарском плочом, остављајући на тај начин само један кисеоников атом по тетраедру посвећен вези са суседном плочом, тетраедри се онда укључују у плочу и стварају тако границе на свакој страни и доприносе самим тим дебелини плоче. Различите кристалне структуре настају управо као резултат спајања таквих плоча [9]. У $MPWB$, бочни PO_4 тетраедар је чврсто повезан са три кисеоникова атома који припадају трима плочама WO_6 октаедара и на тај начин овај PO_4 тетраедар оставља слободним врх четвртог кисеониковог атома са којим се он може спојити са суседном плочом и то без додатног изобличавања. У $DPWB$ бочна P_2O_7 група је чврсто повезана са четири кисеоникова атома, који припадају WO_6 октаедрима, остављајући на тај начин слободним два атома кисеоника са којима је могуће спојити сличну плочу [9].



Слика 11. $MPWB$ и $DPWB$ са хексагоналним тунелима. У свим случајевима, дебелина плоче је повезана са бројем m WO_6 октаедара дуж редова осенчених светло-розе бојом [9]

1.3.3. Недопирана (PWB) и допиране фосфат-волфрамове бронзе (Li-PWB, Ca-PWB, Ce-PWB, Pr-PWB)

Фосфат-волфрамове бронзе стално привлаче велику пажњу због својих занимљивих хемијских, електричних, оптичких и механичких особина. Доста су проучаване у бројним применама, као што су пигменти у традиционалној керамици, катализатори за оксидационе процесе у горивним ћелијама, механичке компоненте у влакнима против корозије, прекидачи у оптичким мрежама, хемијски сензори у различитим електричним и електрохромним уређајима, електрокатализа и као материјали за електроде у батеријама [28, 76-82]. Осим тога, као инертни, неорганички, чврсти материјали са уграђеним јонима алкалних, земноалкалних или ретких земаља у њиховој структури, фосфат-волфрамове бронзе показују посебно интересантна и корисна електронска и магнетна својства [83]. Тродимензионална мрежна структура фосфат-волфрамових бронзи показује метални карактер [84-86].

У овој докторској дисертацији, за припрему недопиране фосфат-волфрамове бронзе (PWB) и фосфат-волфрамових бронзи допираних различитим металима (литијумом, калцијумом, церијумом и празеодијумом) коришћен је термички третман хетерополи киселина и њихових соли као најлакша, најједноставнија и најбржа метода. Као што је већ споменуто, *Keggin-ov* тип хетерополи киселина има општу формулу $H_{(8-x)}X^{x+}_mP^{5+}_5Si^{4+}_4As^{5+}_nGe^{4+}_pCe^{4+}_qTh^{4+}_r$, где је $X^{x+}=P^{5+}, Si^{4+}, As^{5+}, Ge^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}$, x његов оксидациони број $M=Mo, W, V, Nb$, а $n=6-31$ и представља број молекула воде. После „рушења“ *Keggin-ovog* ањона термичким третманом настају фосфат-волфрамове бронзе код којих је распоред PO_4 тетраедара и WO_6 октаедара такав да граде пентагоналне или хексагоналне канале [9]. *Keggin-ov* ањон из 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине прелази у недопирану фосфат-волфрамову бронзу, после фазне трансформације на температури од 602 °C, фазна трансформација литијумом допиране фосфат-волфрамове бронзе (Li-PWB) се одиграва на температури од 596 °C, калцијумом допиране фосфат-волфрамове бронзе (Ca-PWB) на температури од 590 °C, док се фазне трансформације церијумом допиране фосфат-волфрамове бронзе (Ce-PWB) и празеодијумом допиране фосфат-волфрамове бронзе (Pr-PWB) одигравају на температурама од 600 °C. Осцилаторне хемијске реакције су због своје изразите осетљивости на присуство адитива у овој докторској дисертацији искоришћене као метода за идентификацију и добијање информација о особинама и понашању ових бронзи. Пре него што се детаљније позабавимо осцилаторним хемијским реакцијама, осврнућемо се на неке опште особине елемената ретких земаља, будући да елементи церијум и празеодијум којима смо допирали фосфат-волфрамове бронзе припадају овој групи елемената.

1.4. Особине елемената ретких земаља

У групу елемената ретких земаља (енглески *Rare Earth Elements-REE*) спада укупно 17 металних елемената, који се налазе у лантаноидном блоку Периодног система елемената (група елемената са атомским бројем од 57 до 71, од лантана-La до лутецијума-Lu) уз додатак скандијума и итријума, који се убрајају у елементе ретких земаља због сличних физичких и хемијских особина са лантаноидима. Дакле, то су: скандијум (Sc), итријум (Y), лантан (La), церијум (Ce), празеодијум (Pr), неодијум (Nd), прометијум (Pm), самаријум (Sm), еуропијум (Eu), гадолинијум (Gd), тербијум (Tb), диспрозијум (Dy), холмијум (Ho), ербијум (Er), тулијум (Tm), итербијум (Yb), лутецијум (Lu). Назив „ретке земље“ потиче из 18. и 19. века, када су ови елементи први пут идентификовани и изоловани, али није баш најпрецизнији и може бити помало

збуњујући, јер се ови елементи не јављају ретко у Земљиној кори, већ су ретки у односу на друге елементе који чешће чине саставни део стена и минерала. Елементи ретких земаља су првобитно из природе експлоатисани у облику њихових оксида, а како је термин „земље“ у то време у немачком и француском језику коришћен за означавање оксида неког елемента, одатле и потиче назив „земље“. У литератури се за ову групу елемената још могу срести називи метали ретких земаља или само ретке земље [87].

Подела елемената ретких земаља се може извршити на основу различитих критеријума. Хемичари класификацију заснивају на електронској структури па се сходно томе елементи ретких земаља деле на [88]:

1. Лаке елементе ретких земаља (енгл. *Lighter Rare Earth Elements-LREE*), који укључују елементе од лантана до гадолинијума чија је електронска конфигурација таква да немају спарене $4f$ електроне.
2. Тешке елементе ретких земаља (енгл. *Heavier Rare Earth Elements-HREE*), који укључују елементе од тербијума до лутецијума, који имају спарене електроне (спинове различите оријентације).

Због сличности хемијских особина и јонских радијуса са осталим тешким елементима ретких земаља, итријум се сврстава у групу тешких елемената ретких земаља, док се скандијум не сврстава ни у једну од ове две наведене групе због тога што се по својим особинама довољно разликује од осталих елемената ретких земаља [88].

У природи се елементи ретких земаља увек јављају повезани једни са другима, обично у облику минерала. На формирање минерала утичу варијације у јонским радијусима, кристалохемијски фактори као што су координациони број, базност, потенцијал за изоморфно замењивање, склоност ка формирању комплекса и разлике у оксидационим стањима. Најчешћи минерали у природи у којима се налазе елементи ретких земаља су монацит, бастнезит и ксенотим. Са порастом атомског броја елемената ретких земаља опада њихова заступљеност у природи, па због тога тешких елемената ретких земаља има мање у поређењу са лаким елементима ретких земаља. Церијум је најзаступљенији елемент ретких земаља и има га више од кобалта, док је итријум заступљенији, од рецимо, олова. Истински елементи ретких земаља попут лутецијума и тулијума су заступљени у истој мери као антимонон, жива, бизмут и сребро. Прометијум је присутан само у количинама мањим од 10^{-19} % у минералима елемената ретких земаља због своје радиоактивности и непостојања стабилних изотопа [88].

Елементи ретких земаља се формално могу сврстати у III групу ПСЕ. Елементи скандијум, итријум и лантан припадају d -блоку прелазних елемената и имају електронску конфигурацију $ns^2(n-1)d^1$ ($n=4, 5$ или 6). Они не поседују f -електроне. Елементи од церијума до лутецијума припадају унутрашњим прелазним елементима, односно f -блоку елемената који имају конфигурацију валентних електрона следећег типа $6s^2 5d^1 4f^{n-1}$ или $6s^2 4f^n$. Сви елементи ретких земаља имају потпуно попуњене $5s^2$, $4d^{10}$, $5p^6$ и $6s^2$ орбитале, а међусобно се разликују по електронским конфигурацијама које се заснивају на присуству електрона у вишим енергетским орбиталама $4f$ и $5d$. У неутралним атомима $4f$ и $5d$ електрони имају сличне енергије, при чему су конфигурације $4f^7$ (полупопуњена љуска) и $4f^{14}$ (потпуно попуњена љуска) префериране због високе термодинамичке стабилности таквих стања. У случају тровалентних јона, $4f$ орбитала се попуњава на потпуно регуларан начин. Енергија $4f$ орбитале опада са повећањем атомског броја и повећањем јонског наелектрисања, тако да када се елементи ретких земаља налазе у свом главном валентном стању $+3$, $4f$ електрони представљају добро дефинисане „унутрашње електроне“ који имају мало учешћа у хемијском везивању, због своје близине језгру и заштите од стране октета $5s^2 5p^6$. Из тог разлога редослед

попуњавања $4f$ орбитала од Ce^{3+} до Lu^{3+} одређује хемијске особине, пошто резултујуће електронске конфигурације подсећају на конфигурације племенитих гасова.

Елементи ретких земаља се најчешће налазе у тровалентном стању, како у чврстим једињењима, тако и када се налазе у облику солватисаних јона у различитим растварачима. Двовалентно стање је могуће у чистим чврстим једињењима еуропијума и итербијума (Eu^{2+} , Yb^{2+}), док се у мањој мери примећује код самаријума и тулијума (Sm^{2+} , Tm^{2+}). Четворовалентно стање се може јавити код церијума и тербијума (Ce^{4+} , Tb^{4+}), а такође у ограниченој мери код празеодијума и неодијума (Pr^{4+} , Nd^{4+}) [88]. До настанка карактеристичних тровалентних катјона долази услед губитка једног $4f$ електрона и два $6s$ електрона код лантаноида, једног $3d$ и два $4s$ електрона код скандијума и једног $4d$ и два $5s$ електрона код итријума. Као што је претходно напоменуто, $4f$ и $5d$ електрони су јако сличних енергија, што омогућава премештање $4f$ електрона на $5d$ орбитале. Као резултат тога настају четворовалентни јони, док обрнута ситуација, када долази до премештања $5d$ електрона у $4f$ орбитале, доводи до настанка двовалентних јона [89]. Двовалентна и четворовалентна стања су увек мање стабилна од одговарајућих тровалентних стања.

У одређивању хемијских особина елемената ретких земаља важну улогу играју јонски радијуси који су одговорни за промену њихових особина са порастом или смањењем атомског броја елемента. У Табели 3 су приказане вредности јонских радијуса за тровалентне катјоне елемената ретких земаља [90].

Табела 3. Вредности јонских радијуса за тровалентне катјоне елемената ретких земаља		
Атомски број, Z	Симбол	Јонски радијус (Å)
21	Sc	0,745
39	Y	0,900
57	La	1,032
58	Ce	1,01
59	Pr	0,99
60	Nd	0,983
61	Pm	0,97
62	Sm	0,958
63	Eu	0,947
64	Gd	0,938
65	Tb	0,923
66	Dy	0,912
67	Ho	0,901
68	Er	0,890
69	Tm	0,880
70	Yb	0,868
71	Lu	0,861

Посматрајући елементе од лантана до лутецијума, видимо да се са повећањем атомског броја постепено смањује јонски радијус. Исти тренд опадања јонског радијуса са повећањем атомског броја важи и за атомске радијусе елемената ретких земаља. Овај феномен је специфичан за лантаноидне елементе и назива се контракција лантаноида. Јонски радијус итријума је са својом вредношћу од 0,900 Å између вредности јонских радијуса холмијума (0,901 Å) и ербијума (0,890 Å), док се скандијум са вредношћу јонског радијуса од 0,745 Å издваја од осталих елемената ретких земаља, због чега има другачије хемијско понашање од осталих елемената ретких земаља.

Физичке, хемијске и структурне особине једињења ретких земаља указују на то да ови елементи формирају претежно јонске везе. У растворима и кристалним једињењима, тровалентни јони ретких земаља, осим скандијума, обично имају

координационе бројеве од 3 до 12, при чему су бројеви 8 и 9 најчешћи у координационим једињењима [88].

Велика примена елемената ретких земаља се заснива на њиховим различитим металуршким, нуклеарним, хемијским, електричним, магнетним и оптичким особинама. За јединствене магнетне и луминисцентне особине ових елемената одговорни су управо $4f$ електрони [91-94]. Најчешће се користе као катализатори, за магнете од елемената ретких земаља, легуре, производњу праха, осветљење, оптичке телекомуникације, као класични системи за складиштење енергије, електроде од ретких земаља и интеграцију у литијум/натријум јонске батерије [95-102].

У овој докторској дисертацији, церијум и празеодијум, као представници елемената ретких земаља су, због својих особина, по први пут искоришћени за допирање фосфат-волфрамових бронзи. Церијум(IV)-оксид је важан материјал за индустријску катализу, горивне ћелије и фотокаталитичку оксидацију воде [103-105], док су честице церијум(IV)-оксида изузетно ефикасан материјал за полирање оптичког стакла [106]. Основни материјал за најновије ветрогенераторе са трајним магнетима је празеодијум са неодијумом [107]. Pr^{3+} се користи као додатак за Итријум-Алуминијум-Гранат (енгл. *Yttrium Aluminum Garnet-YAG*, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) кристале у ласерима са чврстим стањем [108]. *Ran* и његова истраживачка група су открили да празеодијумом импрегнирани CeO_2 – ZrO_2 чврсти раствор, који се уобичајено користи као материјал за складиштење кисеоника у катализаторима са троструким дејством, знатно повећава капацитет складиштења кисеоника и редуктивност катализатора [109].

1.5. Осцилаторне хемијске реакције

У истраживачким областима природних наука, обично се проучавају системи који се налазе у равнотежном стању или његовој непосредној близини. Посматрани систем се може наћи у стањима удаљеним од равнотеже уколико се изложи дејству неке силе која на њега делује и која мења дати систем у времену [110]. Хемијски системи који су у стањима удаљеним од равнотеже су интересантни са гледишта нелинеарне динамике. Нелинеарна динамика је област која се бави проучавањем начина на који се системи, чије понашање нелинеарно зависи од вредности кључних променљивих, као што су концентрације у хемијској реакцији, развијају током времена. Сва динамичка стања која се успостављају су карактеристична за систем под датим неравнотежним условима. Ова стања се могу поделити у две групе, на устаљена (стационарна) стања и пролазна стања. Стационарна стања представљају тачке равнотеже у којима се реакција може привремено задржати пре него што пређе у друго стабилно стање. Пролазна стања су она кроз која систем пролази између два стационарна стања. Неравнотежна стационарна стања се дефинишу као стања система који су у сталном процесу промене, али имају одређене константне карактеристике. Постоје неравнотежни системи који за једну вредност спољашњег параметра могу имати више неравнотежних стационарних стања. За такав систем кажемо да је мултистабилан [110]. Дакле, мултистабилност која подразумева постојање два или више стабилних динамичких стања (стационарно стање, периодично осциловање, хаос), под истим скупом спољних ограничења, као што су концентрације улазних реактаната, температура, притисак и слично, представља једно од интересантнијих и значајнијих феномена у нелинеарној динамици. Мултистабилност настаје само у отвореним системима који су подложни протоку реактаната и/или енергије, пошто затворени систем има јединствено равнотежно стање. Најједноставнији облик мултистабилности је бистабилност, која подразумева постојање два стабилна стационарна стања. Када се бистабилни систем, у једном од својих стационарних стања,

подвргне малој пертурбацији, он се враћа у своје оригинално стање, док довољно велика пертурбација изазива прелаз у друго стационарно стање [111]. За разлику од мултистабилног, моностабилан систем за једну вредност параметра има само једно неравнотежно стационарно стање. Низ неравнотежних стања кроз која систем пролази у времену представља еволуцију система [110]. Системи обично теже да постигну стање минималне енергије, дејством сила које их усмеравају ка том минималном енергетском стању, без обзира на правац било каквог померања. И поред тога, механички системи ће више пута осциловати око минимума потенцијалне енергије, због инерције, услед чега систем постиже значајно померање од минимума. Систем може осциловати и у случајевима када нема инерције и кинетичке енергије. У затвореном хемијском систему, при константној температури и притиску, Гибсова слободна енергија монотонно опада, па се сматра да концентрације било које присутне врсте могу више пута пролазити кроз максимуме и минимуме [112].

1921. године *William C. Bray* је приметио да долази до немонотонног настајања гасовитог кисеоника при разлагању водоник-пероксида на воду и кисеоник у киселој средини у присуству јодата, представљеног следећом једначином [113]:



Своја запажања *Bray* је приписао сложенем аутокаталитичком механизму. Примећено је да се реакција одвија преко неколико интермедијера попут I^- , I_2 , HI , HI_2 и других, при чему се постављало питање шта се тачно дешава са њима, односно каква је њихова еволуција у времену. Праћењем промена концентрација неких интермедијера лако је установљено да оне периодично расту и опадају са временом у правилним временским интервалима који су синхронизовани са периодичним променама брзине ослобађања гасовитог кисеоника. Из тог разлога је ова реакција, као и све њој сличне реакције названа осцилаторном хемијском реакцијом, а систем у ком се она остварује, хемијским осцилатором. Ово је била прва описана изотермална, хомогена, хемијска осцилаторна реакција [114]. Концентрације реактанта и продуката у осцилаторној хемијској реакцији се не мењају осцилаторно, као што је то случај код интермедијера, него се мењају периодично и каскадно, одражавајући периодичне промене брзина њиховог нестајања, односно настајања. У време када је *Bray* открио ову осцилаторну хемијску реакцију и током наредних педесет година, хемичари су сматрали да реакција није заиста хомогена, као и да су примећене осцилације настале због прашице или мехурића [114]. *Bray* је исте, 1921. године, покушао да одговори на ове примедбе, тако што је у реакцији користио пажљиво филтриране и добро измешане растворе на собној температури, при чему је брзина реакције била толико спора да је кисеоник дифундовао из раствора, пре него што су мехурићи могли уопште да настану [114]. Радом на овој реакцији је касније наставио да се бави *Bray-ев* студент *Herman Liebhafsky*. *Richard M. Noyes* је са својим сарадницима 1975. године такорећи оживео рад *Bray-а* и *Liebhafsky-ог* кроз пажљиве експерименте и математичко моделирање. Користили су теоријску основу постављену проучавањем неравнотежне термодинамике и успели су да убеду хемијску заједницу да *Bray-ева* реакција представља прави хемијски осцилатор [114].

Хемијске осцилације се дешавају око стабилног стања, а не око праве равнотежне позиције, при чему су механизми такви да системи могу да претрпе значајна померања пре него што се силе које теже да врате систем у основно стање у потпуности не развију.

Област која се бави хемијским осцилаторима се полако развијала због свог мултидисциплинарног карактера. Примери осцилаторних реакција су откривани случајно, током посматрања различитих хемијских и биолошких система [112]. Прве

познате осцилаторне реакције су биле механички хетерогене или су у њима настајали гасовити производи.

Детаљно разумевање и објашњење осцилаторних система је до данас доста унапредовало, захваљујући развоју експерименталних метода и рачунарских софтвера који омогућавају праћење еволуције неравнотежних система.

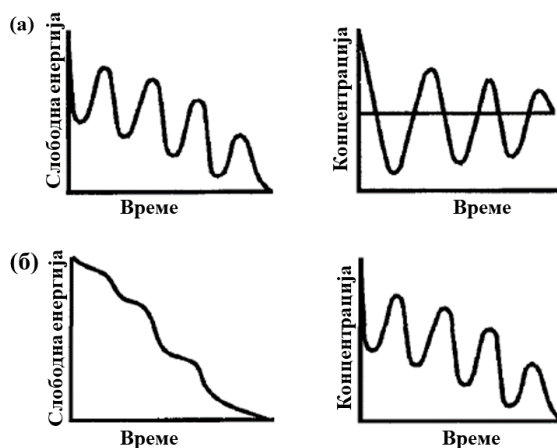
1.5.1. Термодинамички и кинетички елементи

Неприхватање хемијских осцилација као реалности се заснивало на Другом закону термодинамике, који каже да укупна промена ентропије изолованог система или читавог универзума мора стално да расте и према томе, увек мора бити већа од нуле ($\Delta S_{\text{укупно}} > 0$) [114]. Уобичајена ознака за ентропију је S . Ентропија као термодинамичка величина представља меру распрострањености енергије у посматраном систему, односно меру неуређености система. Дакле, са повећањем ентропије система расте и неред, односно неуређеност тог система.

У хемијским реакцијама је тешко пратити промену ентропије универзума, поготово ако се реакције изводе под уобичајеним условима – на константној температури и притиску, јер тада претходно наведени услов који поставља Други закон термодинамике постаје еквивалентан са условом који каже да промена *Gibbs-ове* слободне енергије, која се означава са G , мора бити негативна. Исход претходно наведеног услова је да постоје функције стања, које су попут функција ентропије или слободне енергије, које зависе само од тренутног стања система (попут температуре, притиска, запремине, концентрација) и које се монотонно мењају при сваком спонтаном процесу, водећи систем ближе ка крајњем равнотежном стању. Донекле је и разумљиво, али је и погрешно, што су сви који нису прихватили појам осцилаторних реакција, сматрали да су осцилаторне реакције аналогне физичком клатну, које пролази кроз тачке равнотеже током сваког циклуса осцилација. Из тог разлога су доносили закључке да осцилаторна реакција захтева слободну енергију система како би он могао да осцилује, као што се реагенти претварају у продукте, а они поново у реагенте, што се противи Другом закону термодинамике [114].

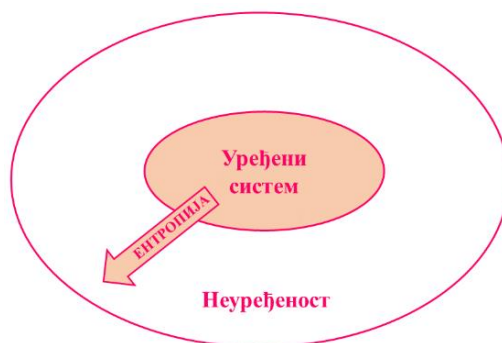
На Слици 12 су приказане две врсте осцилација које се могу остварити у затвореним системима. Слика 12(а) представља осцилације које се остварују око равнотежног стања и које нису у складу са Другим законом термодинамике, према ком слободна енергија мора монотонно да опада до равнотежне вредности. Слика 12(б) представља осцилације које се остварују на путу ка равнотежном стању и које јесу у складу са Другим законом термодинамике. Као што се са Сlike 12 може видети, хемијски осцилатор се заиста разликује од физичког клатна јер када хемијска реакција осцилује, никада не пролази кроз тачку равнотеже. Уместо тога, хемијске осцилације представљају феномене који се остварују у условима далеко од равнотежног стања. У складу са тим, теорија хемијских осцилација мора почивати на законима иреверзибилне (неравнотежне) термодинамике. Почетком 1930-их година прошлог века, неколико научника је дошло до закључка да се термодинамички закони могу применити на системе који су у стањима удаљеним од равнотежног стања, али да је потребно поставити нову теорију [114]. Први научник који је напредовао на том пољу био је *Ilya Romanovich Prigogine*, који се са својом истраживачком групом бавио изучавањем неравнотежних хемијских система, при чему је посебно истицао да систем може да се самоорганизује, односно смањује своју ентропију, докле год укупна промена ентропије у универзуму остаје позитивна, односно већа од нуле [115,116]. За свој допринос у проучавању неравнотежних система, *Prigogine* је 1977. године добио Нобелову награду за хемију. У

наставку следи објашњење најзначајнијих сазнања до којих је *Prigogine* током својих истраживања дошао.



Слика 12. Две врсте остваривих осцилација у затвореним системима: (а) осцилације око равнотежног стања, које нису у складу са Другим законом термодинамике и (б) осцилације на путу ка равнотежном стању, које јесу у складу са Другим законом термодинамике [114]

Од многих могућих стања система, осцилаторним се могу означити она стања код којих се понављају максимуми и минимуми неке особине у времену или простору. Таква уређена стања, *Prigogine* назива дисипативним структурама јер се њихова организација одвија путем расипања енергије у неповратним (иреверзибилним) процесима који се одвијају. Шематски се ова промена може представити као на Слици 13.



Слика 13. Шематски приказ самоорганизације отвореног система [114]

Са шеме се види да се посматрани систем самоорганизује („уређује“) тако што смањује своју ентропију, а повећава ентропију свог окружења, при чему укупна промена ентропије у читавом универзуму остаје позитивна вредност, што је у складу са Другим законом термодинамике. Тако на пример, концентрације интермедијера у реакцији могу да расту и опадају током времена, док слободна енергија монотонно опада као резултат сталног претварања високе вредности слободне енергије реактанта у ниску вредност слободне енергије производа [114].

За промену ентропије, dS , унутар система важи следећа једначина:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (8)$$

У једначини (8) је:

- $d_e S$ проток енергије услед размене материје и енергије између система и његове околине
- $d_i S$ је производња ентропије услед иреверзибилних процеса који се дешавају унутар самог система.

Као што је већ споменуто, према Другом закону термодинамике важи услов да је $d_i S \geq 0$, за било који процес. Када је систем изолован (затворен), важи једначина $d_e S = 0$, што значи да нема размене материје и енергије између система и његове околине. При оваквим условима, равнотежа је једино могуће термодинамичко основно стање за које важи једначина $dS = d_i S = 0$. У равнотежном стању, *Gibbs-ова* слободна енергија је једнака нули. Када дође до било какве промене стања система, под којом се подразумевају и разни поремећаји (пертурбације), систем ће се монотонно вратити у равнотежу. У изолованим системима, осцилације око равнотежног положаја нису могуће.

Уколико са друге стране посматрамо систем који није изолован, односно који размењује материју и енергију (ентропију) са својим окружењем, тада постоји произвољан број стабилних процеса, у којима ентропија самог система остаје константна вредност. За било које такво основно стање важи једначина (9):

$$d_e S = -d_i S \leq 0 \quad (9)$$

Као што је приказано шемом на Слици 13, систем одржава уређена стабилна стања, тј. самоорганизује се, јер преноси ентропију у своје окружење. Поједина оваква стабилна стања могу бити осцилаторна, али се стабилне непригушене осцилације могу јавити само у отвореним системима.

Prigogine је са P означио степен производње ентропије у систему који је произвољно удаљен од равнотеже, при чему је претпоставио да под таквим условима може доћи до успостављања локалне равнотеже, која дозвољава следећи израз:

$$P \equiv \frac{d_i S}{dt} = \int_V \sum_P J_P X_P dV \geq 0 \quad (10)$$

У једначини (10) је:

- V запремина система
- J_P брзина иреверзибилног процеса који се дешава
- X_P је одговарајућа термодинамичка покретачка сила, као што је хемијски афинитет.

Уколико је систем у стању које је близу равнотежног стања, степени се могу апроксимирати линеарним функцијама сила, на следећи начин:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (11)$$

где су L_{ij} константе пропорционалности.

Prigogine [115] је показао да је у овом линеарном случају

$$\frac{dP}{dt} \leq 0 \quad (12)$$

Наведена једнакост (једначина (11)) се односи на стабилно основно стање, у коме је унутрашњи степен производње ентропије константан минимум. Неједнакост (неједначина (12)) се односи на стање система које остаје стабилно на пертурбације, када се оне једном успоставе. Стабилна стања у равнотежи нису осцилаторна, а близу равнотеже постоји скуп стабилних стања, за која се може рећи да су на неки начин продужени равнотежног стања, па самим тим нису осцилаторна. Стабилна основна осцилаторна стања могу се јавити само довољно далеко од равнотеже, тако да једначина (11) више не важи. Овај закључак је исти без обзира на то да ли је систем отворен или затворен.

Ако брзине (J_P) нису линеарне функције сила (X_P), онда је једначина (11) неважећа и једначина (12) не мора бити задовољена. Није могуће формулисати опште критеријуме за еволуцију таквих система, као што је једначина (12), али су Glansdorff и Prigogine [116] предложили критеријум стабилности за било које дато термодинамичко стање. Нека су δJ_P и δX_P промене брзине и силе настале када је систем подложен случајним или другим пертурбацијама и нека је $\delta^2 P$ резултујућа промена P , критеријум је:

$$\delta^2 P = \int_V \sum_P \delta J_P \delta X_P dV \geq 0 \quad (13)$$

Ако је неједначина (13) испуњена за све могуће пертурбације, тада је стање система стабилно у смислу да неће прећи у ново стање на начин сличан фазном прелазу*. Међутим, нема гаранције да такво стање неће бити пролазно. Неједначина (13) важи у стањима која су близу равнотежног стања, како за стабилна, тако и за пролазна стања. Само на довољној удаљености од равнотежног стања, $\delta^2 P$ може постати негативно, што може довести до настанка нестабилних стања, која потенцијално могу постати осцилаторна стања.

За нормално термодинамичко стабилно стање у отвореном систему, наведени критеријум (13) ће бити задовољен без обзира на удаљеност система од равнотежног стања. Под нормалним термодинамичким стањем система се подразумева стање у коме су термодинамичке величине попут температуре, притиска и запремине у складу са стандардним условима датим за посматрани систем. У одређеним случајевима, неједнакост може бити нарушена изван одређене критичне удаљености од равнотежног стања. Иако се кинетички стабилно стање може дефинисати изван критичног хемијског афинитета, који представља границу хемијске реактивности посматраног система, није гарантовано да ће ово стање бити стабилно у смислу да мале промене неће пребацити систем у другачије термодинамичко стабилно стање. Појава новог термодинамичког стабилног стања које се по типу разликује од равнотежног стања се назива бифуркацијом. Такво стање се може понашати веома различито од стања које је блиско равнотежном стању и на тај начин дозволити развој дисипативних структура. Prigogine

*Фазни прелаз (називају се још и фазним транзицијама) представљају промене стања материје између различитих агрегатних стања: чврстог, течног и гасовитог стања. Током фазних прелазних доћи до промена у енергетском и структурном распореду честица унутар материјала, као што су промене међумолекулских сила, просторна организација молекула, што за резултат има промену у особинама материје.

је са сарадницима издвојио три врсте дисипативних структура које се могу развити у хемијским системима [115]. То су:

1. Временске осцилације – када концентрације интермедијера осцилују око својих стабилних вредности током времена.
2. Несиметричне нестабилности – које проузрокују да се концентрације интермедијера спонтано мењају у хемијском систему који је претходно био хомоген.
3. Постојање више кинетичких стабилних стања која доводе до ефекта хистерезиса*.

На основу свега претходно изнетог, може се закључити да иреверзибилна (неравнотежна) термодинамика поставља неколико услова при којима се трајне хемијске осцилације могу остваривати:

1. Потребно је да системи у којима се ове осцилације дешавају буду отворени за размену материје и енергије са својим окружењем.
2. Ови системи се морају налазити у стању које је довољно удаљено од равнотежног стања тако да термодинамичке силе и токови нису у линеарној зависности једни од других.
3. Потребно је да закони који важе у овим системима буду у складу са кинетичким законима.

У циљу сликовитог разумевања улоге система који су у стањима удаљеним од равнотежног стања, можемо посматрати боцу пива. Ако је благо нагнемо на страну, пиво се може лагано сипати. Са друге стране, ако брзо преврнемо боцу, пиво ће се излити у таласима. Реакције у системима који се налазе у стању које је близу равнотежног стања ће бити попут благо нагнуте боце пиве, одиграваће се глатко и монотонно. Реакције у системима који су у стању удаљеном од равнотежног стања ће се понашати попут нагло преврнуте боце пива, односно може доћи до осцилација на путу ка равнотежи [114].

1.5.2. Утицаји пертурбација

Анализом стабилности нормалног стања може се утврдити да ли кинетичко основно стање остаје стабилно када се поремети бесконачно малим пертурбацијама. Треба истаћи да није неопходно да стабилност на мале пертурбације подразумева стабилност и на веће пертурбације. Штавише, нестабилност не гарантује да ће доћи до појаве осцилација, нити даје много информација о томе куда иде систем када напусти

*Хистерезис представља особину неког система да његове излазне величине не зависе само од улазних величина, већ и од пута промена. Хистерезис се може дефинисати као појава да резултати неког деловања трају и након уклањања узрочника тог деловања [117]. Хистерезис у осцилаторним реакцијама се односи на појаву где промене у параметрима реакције не прате исти пут када се услови мењају у односу на раст и опадање у спољним условима [114]. Хистерезис означава асиметрију у понашању система у односу на промене спољних параметара. Ефекат хистерезиса може бити последица комплексних интеракција унутар система, као и различитих кинетичких и термодинамичких фактора који утичу на реакцију. Ефекат хистерезиса може довести до комплексног динамичког понашања система, попут непредвидивих промена у осцилацијама или могућности постојања више стабилних стања у систему. Ефекат хистерезиса је користан за контролу и манипулацију осцилаторних система у различите сврхе, укључујући контролу осцилаторног режима или стварање нелинеарних динамичких ефеката [114].

основно стање. Од посебног значаја су такозвани системи граничног циклуса такви да је основно стање нестабилно на одређеној осцилаторној путањи која се понавља са константном амплитудом. Ако су у посматрани систем укључена само два интермедијера, теореме које су поставили *Poincare* и *Bendixon* [118] могу одредити да ли ће се постићи стабилан гранични циклус или не. Критеријуми који се могу упоређивати не постоје за више од две променљиве величине. Ако је анализа нормалног стања показала да је основно стање нестабилно, еволуција система се тада може одредити нумеричком интеграцијом динамичких једначина. Иако се нумеричка решења сталних једначина у принципу ивек могу остварити, изазов је постићи их због комплексности једначина [119].

1.5.3. Поређење термодинамичких и кинетичких критеријума

У отвореном систему који пролази кроз хемијску реакцију, увек је могуће дефинисати кинетичко основно стање тако да концентрације реактанта и производа одржавају константну размену са околином и да су временски и просторни изводи концентрација интермедијера нула. Такво кинетичко основно стање је такође равнотежно термодинамичко стабилно стање. Кинетичко стабилно (основно) стање ће остати непромењено без обзира на удаљеност од равнотежног стања под условом да све концентрације остану апсолутно непромењене. Међутим, неизбежне осцилације могу бити довољне да створе све веће пертурбације нестабилног основног стања тако да систем или експлодира или иде у ново кинетичко стање које може бити осцилаторно. Ово ново кинетичко стање је такође ново термодинамичко основно (стабилно) стање.

Очекивало би се да ће се област термодинамичке стабилности кинетичког основног стања, како је дефинисано једначином (13), поклапати са стањем кинетичке стабилности које је одређено анализом линеарне стабилности динамичких једначина. *Keizer* и *Fox* [120] су показали да слагање није тачно јер је једначина (13) само довољан услов, док линеарна анализа може обезбедити и неопходне довољне услове. Међутим, предвиђања термодинамичких и кинетичких критеријума се често слажу.

1.5.4. Хомогени осцилатори

Ако је хемијски систем хомоген и ако унутар њега не долази до промена концентрација и ако није под утицајем спољашњих поља или осветљења, тада концентрације неких врста још увек могу осциловати. Постоји неколико типова система који испољавају хомогене осцилације. То су:

1. **Динамика популације** где се користе диференцијалне једначине које описују кинетичко понашање хемијских система и које се односе на концентрације појединачних компоненти.
2. **Осцилације у биолошким и биохемијским системима** – за индивидуалне живе организме се тешко може рећи да су хомогени системи, али је изванредан број променљивих и изазваних реакција које се у организму дешавају управо хемијског порекла. Постоји неколико примера оваквих реакција:
 - **Циркадијански ритмови** као физиолошки процеси који се јављају код многих организама, укључујући људе, животиње, биљке и микроорганизме, а

карактерише их осцилаторно понашање са периодом од око једног дана. Називају се „циркадијанским“ због тога што се ове осцилације понављају отприлике на свака 24 часа, што је близу трајања једног дана. Ови ритмови играју кључну улогу у регулацији различитих биолошких функција и понашања, као што су спавање и буђење, лучење хормона, телесна температура, метаболизам, па чак и понашање и когнитивне способности.

3. Осцилације током гасовитих хемијских реакција – Током оксидације фосфора, водоник-сулфида и различитих угљоводоника, као и током хлоровања метил-хлорида, примећени су хладни осцилујући пламенови и понављајући бљескови сагоревања. Све ове реакције су јако егзотермне и температуре значајно варирају током осцилација. Зависност релативних константи брзина различитих корака од температуре омогућава релативно једноставно осмишљавање механизма преко којих врсте покрећу реакције, које доводе до промена температура и које утичу на стопе формирања прекурсора.

4. Осцилације у воденим неорганским растварачима – Познато је само неколико осцилујућих хомогених реакција у небихемијским воденим растворима. Познате реакције обухватају кисеонична једињења бромидна, јода или сумпора. Постоји довољно информација о оваквим системима и њихови механизми се могу детаљно проучавати.

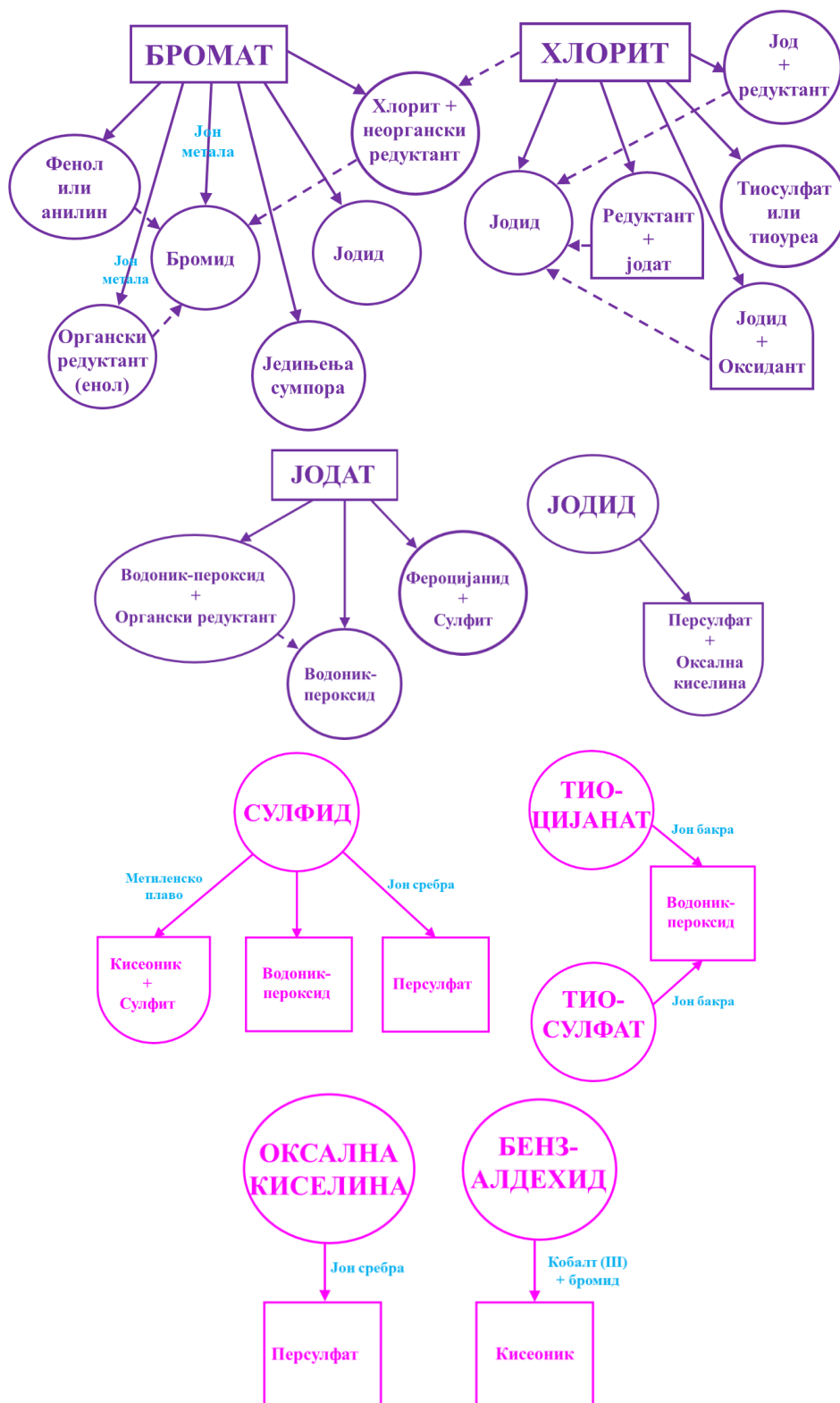
1.5.5. Подела осцилаторних хемијских реакција

Класификација осцилаторних хемијских реакција може се вршити на основу неколико критеријума. На основу броја фаза у систему осцилаторе можемо поделити на хомогене и хетерогене. Ако посматрамо само оне реакције које се одигравају у хомогеној средини, онда се врши традиционална подела на термокинетичке и изотермалне осцилаторне реакције. Код термокинетичких осцилаторних реакција, промене у концентрацији су повезане са значајним променама у температури и сходно томе променама у константама брзина ових реакција, при чему постоји јака веза између термичког феномена и кинетичког процеса. Код изотермалних осцилаторних реакција ова веза је слаба, тако да и када се приметне мале осцилације у температури, њихов утицај на динамику реакције се занемарује. Подела се може извршити на основу природе хемијских врста које учествују у реакцији, тако да разликујемо две велике групе хемијских осцилатора. Прва група осцилатора се заснива на хемији халогена, док друга група не садржи халогене врсте или оне једноставно немају главну улогу. Ова подела је приказана на Слици 14.

Реакције су представљене паровима облика (правоугаоних и кружних), повезаних пуним стрелицама. Све приказане реакције су редокс типа, реагенси у правоугаоним облицима су оксидациона средства (оксиданти), док су они приказани у кружним облицима редукциона средства (редуктанти). У неким случајевима облици имају двојак карактер и односе се на смешу једињења. Реакционе врсте у централном облику се сматрају једињењима око којих се осцилаторне реакције самоорганизују и на тај начин граде одговарајућу групу. Реакционе врсте на стрелицама између облика су катализатори реакција. Испрекидане стрелице указују да постоје једноставне везе међу системима повезаним на тај начин [121].

У оквиру халогене групе осцилатора најзначајнији су: броматни, хлоритни и јодатни осцилатори. Најзначајнији осцилатор из групе броматних осцилатора је

Belousov-Zhabotinskii (BZ) [122,123], а из групе јодатних осцилатора *Bray-Liebhafsky* (BL) [113,124] и *Briggs-Rauscher* (BR) [125].

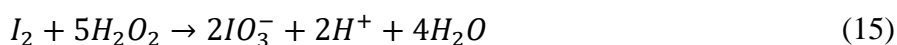
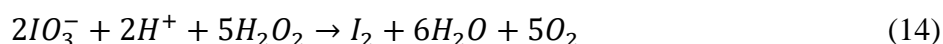


Слика 14. Подела осцилаторних реакција према хемијској врсти учесника у реакцији. Љубичастом бојом је приказана група осцилатора која садржи халогене, а розе бојом група која не садржи халогене врсте [121]

Најраније откривена међу поменутих реакцијама била је *Bray-Liebhafsky* (BL) осцилаторна реакција. Прва истраживања започео је *Bray*, 1921. године [113], када је приметио да долази до немонотоног настајања гасовитог кисеоника при разлагању водоник-пероксида на воду и кисеоник у киселој средини у присуству јодата. Његова истраживања је десетак година касније наставио *Liebhafsky* [124,126], па је ова реакција добила име у њихову част. BL реакција се приказује претходно споменутом реакцијом:

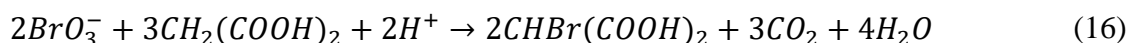


Целокупна сложена реакција разлагања H_2O_2 се може представити преко две реакције:



У првој реакцији (14), водоник-пероксид се понаша као редукционо средство и врши редукцију јодата до јода, док се у другој реакцији (15) понаша као оксидационо средство и врши оксидацију јода до јодата. Осциловање концентрације јода (I_2) огледа се у наизменичном настајању јода у реакцији (14) и његовом нестајању у реакцији (15). Концентрација водоник-пероксида каскадно опада, концентрација гасовитог кисеоника каскадно расте, док концентрација јодидних јона (I^-) осцилује током времена [126-131]. Поред осталих присутних интермедијера преко којих се реакција одвија попут I_2 , HI , HIO и других, еволуција јодида је најзначајнија за одређивање кинетике целокупног BL система.

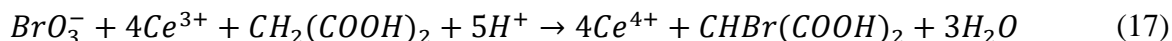
Након открића BL реакције, педесетих година прошлог века, уследило је откриће и *Belousov-Zhabotinskii* (BZ) реакције, до којег се дошло потпуно случајно [122,123]. Првобитна истраживања је започео руски хемичар *V. P. Belousov*, чија се оригинална реакциона смеша састојала од бромата, лимунске киселине и јона церијума. *Belousov* је очекивао да ће посматрати монотону промену од жутог Ce^{4+} до безбојног Ce^{3+} . Међутим, био је прилично изненађен када се, након првобитног нестанка, жута боја поново појавила, након интервала од отприлике једног минута. Деценију касније, *Zhabotinskii* је даље развио реакцију, заменивши лимунску киселину малонском киселином, па је због тога ова реакција добила име по ова два научника [132]. Целокупна BZ реакција се може представити следећом једначином:



Реакција се одвија у киселој средини, при чему се броматни јон понаша као оксидационо средство за органска једињења као што су лимунска и малонска киселина. Као катализатори ове реакције користе се метални јони који имају више оксидационих стања, тачније оксидо-редукциони парови: Ce^{3+}/Ce^{4+} , Mn^{2+}/Mn^{3+} , фероин/феритин и слични. Механизам ове сложене реакције још увек није у потпуности разјашњен, мада постоји неколико модела, међу којима је најзначајнији радикалски механизам који су 1972. године предложили *Field*, *Körös* и *Noyes* (тзв. FKN механизам) [133].

Систем се може наћи у више кинетичких стања у зависности од концентрације бромида, па се сматра да се при високим концентрацијама бромида може одиграти

целокупна BZ реакција, (једначина 16), док при ниским концентрацијама бромида доминира следећа реакција:



С обзиром да је у овој докторској дисертацији *Briggs-Rauscher* (BR) осцилаторна реакција коришћена за испитивање особина и идентификацију фосфат-волфрамових бронзи, њој ће бити посвећено највише пажње.

1.5.6. *Briggs-Rauscher* (BR) осцилаторна реакција

Briggs-Rauscher (BR) реакција је најпознатија као визуелно најимпресивнија осцилаторна реакција, у којој је оксидација малонске киселине у присуству водоник-пероксида и калијум-јодата, катализована јоном мангана у киселој средини. Под одговарајућим условима и уз додатак скроба као индикатора, на собној температури ($t=25\text{ }^\circ\text{C}$), уз константно мешање, реакциони раствор пролази кроз 15 или више циклуса промена боје безбојна-златна-плава пре него што постане пурпурни раствор са јаким мирисом јода, што означава крај реакције, када се више не дешавају наизменичне промене боја.

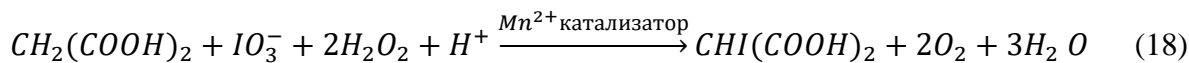
Briggs-Rauscher (BR) осцилаторну реакцију открили су 1972. године *Thomas S. Briggs* и *Warren C. Rauscher*, два професора науке, који су у то време предавали у средњој школи Галилео у Сан Франциску и то на јако интересантан начин. Наиме, маја 1972. године њихову пажњу су привукла два чланка објављена у часопису *Journal of Chemical Education* са темом осцилаторних хемијских реакција [133,134]. Две претходно откривене осцилаторне реакције, BL и BZ су им послужиле као идеја за добијање нове реакције. Јула 1972. године, они су бромат из BZ реакције заменили јодатом и додали водоник-пероксид, који игра кључну улогу у BL реакцији. Уз додатак скроба као индикатора, постигли су упечатљиве цикличне промене боја, од безбојне, преко златне, до плаве [125]. Због тога се BR реакција сматра комбинацијом BL и BZ осцилатора, а назив је добила управо по презименима ова два научника.

BR осцилаторна реакција испољава доста нелинеарних динамичких феномена. У проточном реактору, уочавају се сложене осцилације [135-137], као и вишеструка стабилна стања праћена феноменима бифуркације и хистерезиса [138-142]. Ако посматрамо промену боје реакционог раствора можемо рећи да се осцилације јављају у три фазе. У првој фази долази до производње јода када је концентрација јодида ниска и раствор постаје златне (жуте) боје. У другој фази, како концентрација јодида расте, расте и концентрација јода, док не достигне свој максимум, када се формира комплекс скроба и јодида који је плаве боје. У трећој фази концентрација јода почиње да опада, иако концентрација јодида наставља да расте и остаје висока, све док раствор коначно не постане бистар [143].

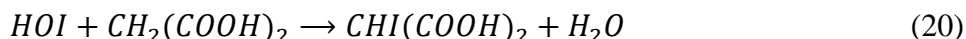
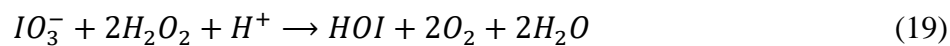
Механизам комплексне BR реакције још увек није у потпуности објашњен. Постоји неколико предложених модела, а најзначајнији научници који су се бавили овом проблематиком су *Cooke* [144-146], *Roux* и *Vidal* [140,141], *Noyes* и *Furrow* [147], *De Kepper* и *Epstein* [15]. *Noyes* и *Furrow*, *De Kepper* и *Epstein* су предложили готово идентичан основни механизам, изузев укључивања елементарних повратних корака и неких варијација у вредностима константи брзина. Сви предложени модели представљају само основу свих процеса који се дешавају у систему, а главни недостатак им је што не узимају у обзир производњу угљен-диоксида ни органске производе

реакције. Размотрићемо поједностављен модел механизма који су предложили *Kim, Lee* и *Shin* [143], а који пружа објашњење порекла осцилација јодида и јода.

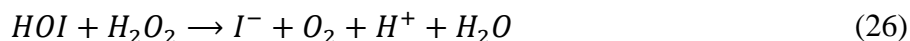
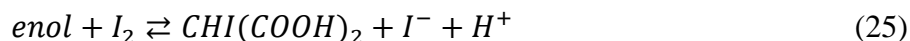
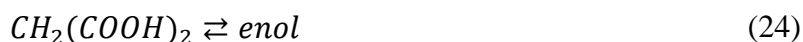
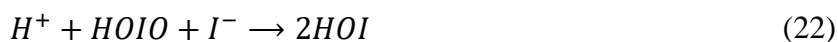
Целокупна осцилаторна BR реакција се може представити следећом једначином:



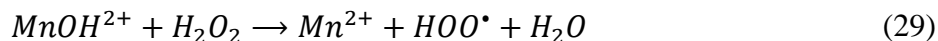
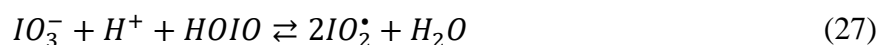
Сматра се да се ова реакција одвија преко две главне реакције (19) и (20):



Механизам BR реакције се разликује од механизма других познатих осцилација по томе што се уочавају два пута одвијања: нерадикалски и радикалски пут, као и да оба пута граде исту мрежу хемијских промена. Нерадикалски пут чине следеће реакције:



Нерадикалски пут смањује концентрацију $[I_2]$ и $[I^-]$ до тачке где $HOIO$ може да реагује са IO_3^- (реакција (27)) уместо са I^- (реакција (22)). Тада систем прелази на радикалски механизам, који чине следеће реакције:

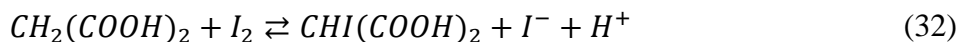


Да ли ће бити фаворизован нерадикалски или радикалски пут одвијања реакције зависи првенствено од концентрације јодидног јона у раствору, $[I^-]$. При високим концентрацијама јодидног јона доминантан је нерадикалски пут, док је при ниским

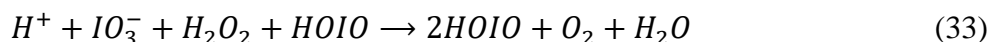
концентрацијама јодидног јона фаворизован радикалски пут. Процес аутокаталитичке производње $HOIO$ је ограничен реакцијом (31):



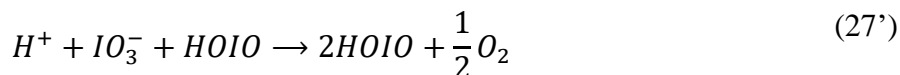
Реакције (24) и (25) се могу представити збирном реакцијом:



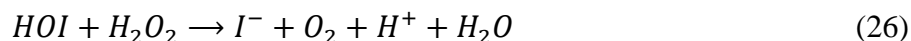
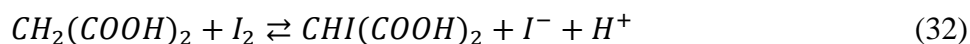
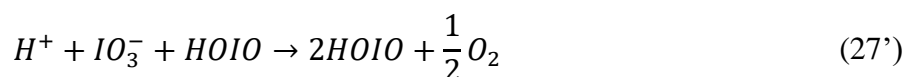
Комбинацијом реакција (27), 2(28), 2(29) и (30) добија се целокупна реакција за радикалски пут одвијања из које се види да су главни производи $HOIO$ и O_2 .



Реакција (27) је најзначајнија реакција радикалског пута, па су Kim, Lee и Shin [143] предложили увођење следећег псеудоелементарног корака реакције у радикалски пут одвијања:



На основу свега изнетог, упрошћени модел целокупног ВР механизма се може представити помоћу следећих 7 једначина:



Иако водоник-пероксид реагује са другим врстама јода, реакција (26) се сматра најзначајнијом, под уобичајеним условима ВР реакције. Вишак HOI који није изреаговао са малонском киселином према реакцији (20), редукује се са водоник-пероксидом до јодида управо према реакцији (26). Радикалски пут одвијања реакције престаје при повећаној производњи јодида и тада систем прелази на нерадикалски пут одвијања који је спорији. До брзе потрошње HOI долази у реакцији са малонском киселином (једначина 20), поред чега се HOI споро ствара током нерадикалског пута одвијања, па га не преостаје довољно за стварање јодидног јона (једначина (26)), који би фаворизовао

нерадикалски пут, те због тога систем поново прелази на радикалски пут одвијања реакције.

Сматра се да је за појаву осцилација у сложеном BR систему одговорна управо наизменична промена доминантности нерадикалског и радикалског пута одвијања реакције током времена. Током радикалског пута одвијања реакције може доћи до генерисања и других радикалских врста као што су јодидни радикал, хидроксилни радикал, радикал малонске киселине и јодомалонске киселине, а који нису обухваћени наведеним механизмом [145]. Главни проблем у потпуном разјашњавању механизма осцилаторне BR реакције је недостатак довољно осетљивих и брзих експерименталних техника за детекцију и праћење свих интермедијера преко којих се реакција одиграва, што би омогућило детаљан увид у ток реакције, као и проверу већ постојећих модела, па се зато на расветљавање механизма ове осцилаторне реакције мора сачекати још неко време.

1.5.7. Имплементација *Briggs-Rauscher* (BR) реакције

BR осцилаторна реакција је позната по својој изразитој осетљивости на додаток различитих активних анализата (пертурбатора), који својим присуством доводе до промена у осцилаторној динамици. На овој чињеници се заснива и главна примена BR реакције, где се изазване промене успешно могу користити за одређивање концентрације активног анализата, као и за одређивање његове потенцијалне антиоксидативне/антирадикалске активности. У последње време се BR реакција интензивно примењује као новија метода за одређивање антиоксидативне активности различитих једињења, попут фенолних киселина (ферулинске, ванилинске и хомованилинске киселине) [148], природних полифенолних једињења (цинарина, пуерарина, розмаринске киселине, олеуропеина [149], танинске киселине, хлорогенске киселине, лутеолина) [150], различитих сорти црвеног и белог вина [151]. Супстанце које поседују антиоксидативну активност (антиоксиданти) испољавају инхибиторни ефекат на осцилације BR реакције, који се огледа у тренутном гашењу осцилација, времену инхибиције које зависи од количине и типа додатог антиоксиданта и поновној регенерацији осцилација. Ефикасност одговарајућег антиоксиданта се обично изражава као време инхибиције пре него што се осцилације поново успоставе. Бољи антиоксиданти, као и они који су присутни у већим концентрацијама имају дуже време инхибиције.

Још неке примене BR осцилаторног система подразумевају његову употребу за: квалитативно одређивање различитих органских једињења (бутилованог хидроксианизола [152], *p*-кумаринске киселине [153], морина [154], еугенола [155], затим за квалитативну идентификацију изомера (четири изомера дихидроксинафталена [156], идентификацију два ароматична изомера између 2- и 3-хидроксibenзоеве киселине [157], идентификацију два позициона изомера између *o*-ванилина и *p*-ванилина [158], квалитативно разликовање металних јона (Fe^{3+} , Cu^{2+} и Ag^{+}) [159] при чему је у свим случајевима као катализатор осцилаторног BR система коришћен макроциклични комплекс никла (II), $[NiL](ClO_4)_2$, у којем је лиганд $L=5,7,7,12,14,14$ -хексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диен. Недавно испитивање које је спровео Lanlan Zhang са својом истраживачком групом [160] је показало да се BR реакција може користити као метода за разликовање халогених јона (F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} и I^{-}), где F^{-} не изазива пертурбације у осцилаторном систему, док Cl^{-} , Br^{-} и I^{-} имају међусобно различите ефекте пертурбације.

На основу свега претходно изнетог, не чуди што је баш BR осцилаторна реакција у овој докторској дисертацији одабрана за испитивање различитих особина материјала нерастворних у води, какви су фосфат-волфрамове бронзе [161-163]. Додатак нерастворних материјала чини ову реакцију јако хетерогеном због постојања чврсте, течне и гасовите фазе у исто време. Поставља се питање зашто уопште ови нерастворни материјали имају било каквог утицаја на целокупан BR осцилаторни систем? Сама по себи, ова реакција је јако комплексна, а додатак анализата, односно материјала, било да је он растворан или нерастворан, додатно компликује још увек непознат механизам реакције. С обзиром да је примећено да различити нерастворни материјали дају потпуно различито утичу на динамику осцилаторне BR реакције [161-164], у оквиру ове докторске дисертације, покушали смо да одговоримо на претходно постављена питања и проширимо примену ове реакције у науци о материјалима. Испитивали смо способност BR осцилаторног система за међусобно разликовање недопираних фосфат-волфрамове бронзе (PWB) и новосинтетисаних фосфат-волфрамних бронзи допираних елементима I и II групе ПСЕ (Li-PWB и Ca-PWB), као и елементима ретких земаља (Ce-PWB и Pr-PWB), као и за повезивање каталитичке активности недопираних и допираних фосфат-волфрамних бронзи у овој реакцији са њиховим структурним особинама.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

2.1. Хемикалије

За експерименте у оквиру ове докторске дисертације све хемикалије су биле *proanalysis* степена чистоће.

2.1.1. Коришћене хемикалије

1. Натријумволфрамат-дихидрат – Carl Roth, Germany
2. Хлороводонична киселина – La Chema, Czech Republic
3. Фосфорна киселина – Merck, Germany
4. Диетил етар – Carlo Erba, France
5. Церијум(III)-хлорид-хептахидрат – Acrōs Organics, Belgium
6. Празеодијум(III)-хлорид-монохидрат – Acrōs Organics, Belgium
7. Литијум-хлорид-монохидрат – Acrōs Organics, Belgium
8. Калцијум(II)-хлорид-дихидрат – Acrōs Organics, Belgium
9. Малонска киселина – Carl Roth, Germany
10. Манган(II)-сулфат-монохидрат – Fluka, Switzerland
11. Калијум-јодат – Merck, Germany
12. Перхлорна киселина – Merck, Germany
13. Водоник-пероксид – Merck, Germany

2.2. Синтеза хексахидрата 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\times 6\text{H}_2\text{O}$ (6-PWA)

12-волфрамфосфорна киселина, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\times 29\text{H}_2\text{O}$ (29-PWA), добија се мешањем воденог раствора $\text{Na}_2\text{WO}_4\times 2\text{H}_2\text{O}$ са смешом која се састоји од H_3PO_4 и HCl [165]. Растварањем 100 g $\text{Na}_2\text{WO}_4\times 2\text{H}_2\text{O}$ у око 100 mL дестиловане воде настаје водени раствор $\text{Na}_2\text{WO}_4\times 2\text{H}_2\text{O}$, при чему је потребно водити рачуна о различитој растворљивости $\text{Na}_2\text{WO}_4\times 2\text{H}_2\text{O}$ на различитим температурама [166]. Смеша H_3PO_4 и HCl добија се мешањем 10 mL H_3PO_4 концентрације $14,6155 \text{ mol dm}^{-3}$ и 80 mL концентроване HCl концентрације $11,5195 \text{ mol dm}^{-3}$. Воденом раствору $\text{Na}_2\text{WO}_4\times 2\text{H}_2\text{O}$ се раствор H_3PO_4 и концентроване HCl додаје постепено, у порцијама, како би се омогућило хлађење новонасталог раствора. Како се повећава запремина додатог раствора H_3PO_4 и HCl , боја раствора постаје жућкасто-зеленкаста при чему на дно чаше пада бели талог, који представља смешу 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине и хетерополи анијона. Када се дода читава запремина раствора H_3PO_4 и HCl у чашу у којој се налази водени раствор натријумволфрамата-дихидрата, промеша се неколико пута у 2-3 наврата стакленим штапићем како би се обезбедило квантитативно таложње и хлађење добијеног раствора. Чаша са овим раствором, поклопљена сахатним стаклом се остави у фрижидеру до сутрадан. Температура на којој се изводи синтеза 12-волфрамфосфорне киселине је очитана на термометру и износила је $22,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Следећег дана чаша се извади из фрижидера и из ње се декантује водени слој. Талог заостао у чаши се раствара у 100 mL дестиловане воде која се додаје полако, преко стакленог штапића, у порцијама, уз константно мешање до потпуног растварања талоба.

Раствор добијен на тај начин преноси се у левак за одвајање који се налази у дигестору. Датом раствору се додаје 40 mL концентроване HCl концентрације $11,5195 \text{ mol dm}^{-3}$, при чему долази до замућења раствора који постаје беле боје.

Након овог корака, у левак за одвајање се додаје 70 mL етра у циљу засићења раствора. Левак за одвајање се промућка, при чему се не окреће наопако у потпуности, како би се избегла бурна реакција. Након мућкања раствора, у левку за одвајање формирају се три слоја.

На овај начин настала је слободна 12-волфрамфосфорна киселина која је са етром дала производ у облику уљаних капи које су се сталожиле на дну левка. Дакле, доњу фазу чине 12-волфрамфосфорна киселина и вода засићена етром. Ова фаза се полако испушта кроз доњи отвор левка за одвајање, у петри шољу, која се затим остави на собној температури да се охлади и осуши.

Када се сушење заврши, врши се растварање у малој количини дестиловане или дејонизоване воде, након чега се отклопљена петри шоља оставља неколико сати на собној температури, а затим се пренесе у фрижидер у коме се остави до сутрадан. Следећег дана петри шоља се извади из фрижидера. У току ноћи у њој су се формирали бели транспарентни кристали 12-волфрамфосфорне киселине, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\times 29\text{H}_2\text{O}$ (29-PWA) [1].

Како је познато да $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\times 29\text{H}_2\text{O}$ лако губи молекуле воде, при чему долази до трансформације у кристалохидрате са мањим n ($n=21, 14$ и 6), у зависности од температуре и релативне влажности [167,168], петри шоља се преноси у сушницу и загрева постепено до температуре од 50°C , која се затим одржава константном 15 до 20 минута. У току загревања, на температури од 30°C долази до губитка 8 молекула воде и формирања $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\times 21\text{H}_2\text{O}$, док се на температури од 40°C губи још 7 молекула воде и формира $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\times 14\text{H}_2\text{O}$. Након тога се температура у сушници повећа на 80°C и настави са загревањем на тој температури још 10 минута. Том приликом се губи још 8 молекула воде, долази до фазне трансформације $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\times 14\text{H}_2\text{O}$ у $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\times 6\text{H}_2\text{O}$ (6-PWA), која је брз процес.

Хексахидрат 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\times 6\text{H}_2\text{O}$ (6-PWA), синтетисан на претходно описани начин се затим користи као почетни материјал у процесу синтезе недопиране и допираних фосфат-волфрамових бронзи*.

2.3. Синтеза PWB

Синтеза недопиране фосфат-волфрамове бронзе (PWB) изводи се термичким третманом 6-PWA. Чврст узорак 6-PWA масе 8 g се загрева у пећи (брзина загревања је $10^\circ\text{C min}^{-1}$), у температурском интервалу од собне температуре до 650°C . На температури од 602°C долази до рушења *Keggin*-овог ањона и формирања кристала PWB драп боје. Изнад температуре рушења *Keggin*-овог ањона, узорак PWB је држан у пећи још 10 минута.

*Након синтезе 6-PWA, у даљем раду при синтези одговарајућих соли хетерополикиселина, коришћено је искључиво пластично посуђе како би се спречили могући оксидо-редукциони процеси.

2.4. Синтеза Li-PWA и Li-PWB

Водени раствор 6-PWA је припремљен растварањем 8 g 6-PWA у дестилованој води. Водени раствор $\text{LiCl}\times\text{H}_2\text{O}$ је припремљен растварањем 0,1618 g $\text{LiCl}\times\text{H}_2\text{O}$ у 10 ml дестиловане воде. Кисела со, $\text{LiH}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$ (Li-PWA), припремљена је мешањем ова два раствора. Добијени раствор је благо загреван и остављен на собној температури током ноћи како би се процес кристализације завршио. Синтетисана со, Li-PWA, је загревана у пећи, у температурском интервалу од собне температуре до 650 °C (брзина загревања је 10 °C min⁻¹). На температури од 596 °C долази до рушења *Keggin*-овог ањона и формирања зелених кристала Li-PWB. Изнад температуре рушења *Keggin*-овог ањона, узорак Li-PWB је држан у пећи још 10 минута.

2.5. Синтеза Ca-PWA и Ca-PWB

Водени раствор 6-PWA је припремљен растварањем 8 g 6-PWA у дестилованој води. Водени раствор $\text{CaCl}_2\times 2\text{H}_2\text{O}$ је припремљен растварањем 0,3936 g $\text{CaCl}_2\times 2\text{H}_2\text{O}$ у 10 ml дестиловане воде. Кисела со, $\text{CaHPW}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$ (Ca-PWA), је припремљена мешањем ова два раствора. Добијени раствор је благо загреван и остављен на собној температури током ноћи како би се процес кристализације завршио. Синтетисана со, Ca-PWA, је загревана у пећи у температурском интервалу од собне температуре до 590 °C (брзина загревања је 10 °C min⁻¹), при чему долази до рушења *Keggin*-овог ањона и формирања светло зелених кристала Ca-PWB. Изнад температуре рушења *Keggin*-овог ањона, узорак Ca-PWB је држан у пећи још 10 минута.

2.6. Синтеза Ce-PWA и Ce-PWB

Водени раствор 6-PWA је припремљен растварањем 8 g 6-PWA у дестилованој води. Водени раствор $\text{CeCl}_3\times 7\text{H}_2\text{O}$ је припремљен растварањем 0,9975 g $\text{CeCl}_3\times 7\text{H}_2\text{O}$ у 10 ml дестиловане воде. Ce-PWA је припремљена мешањем ова два раствора. Добијени раствор је благо загреван и остављен на собној температури током ноћи како би се процес кристализације завршио. Синтетисана со, $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$ (Ce-PWA), загревана је у пећи, у температурском интервалу од собне температуре до 650 °C (брзина загревања је 10 °C min⁻¹). На температури од 600 °C долази до рушења *Keggin*-овог ањона и формирања браонкастих кристала Ce-PWB. Изнад температуре рушења *Keggin*-овог ањона, узорак Ce-PWB је држан у пећи још 10 минута.

2.7. Синтеза Pr-PWA и Pr-PWB

Водени раствор 6-PWA је припремљен растварањем 8 g 6-PWA у дестилованој води. Водени раствор $\text{PrCl}_3\times\text{H}_2\text{O}$ је припремљен растварањем 0,7102 g $\text{PrCl}_3\times\text{H}_2\text{O}$ у 10 ml дестиловане воде. Pr-PWA је припремљена мешањем ова два раствора. Добијени раствор је благо загреван и остављен на собној температури како би се процес кристализације завршио. Синтетисана со, $\text{PrPW}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$ (Pr-PWA), је загревана у пећи, у температурском интервалу од собне температуре до 650 °C (брзина загревања је 10 °C min⁻¹). На температури од 600 °C долази до рушења *Keggin*-овог ањона и формирања

зеленкастих кристала Pr-PWB. Изнад температуре рушења *Keggin*-овог ањона, узорак Pr-PWB је држан у пећи још 10 минута.

2.8. Експерименталне методе, инструменти и услови снимања

У оквиру ове докторске дисертације коришћене су следеће експерименталне методе: термичка анализа која обухвата термогравиметријску анализу (TGA), диференцијалну термичку анализу (DTA) и диференцијалну скенирајућу калориметрију (DSC), затим инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR), рендгенска дифрактометрија праха (XRPD), скенирајућа електронска микроскопија (SEM), скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном рендгенском спектрометријом (SEM-EDX), оптичка емисиона спектрометрија са индуковано спрегнутом плазмом (ICP-OES), луминисцентна спектроскопија (PL) и *Briggs-Rauscher* (BR) осцилаторна реакција. У наставку су описане коришћене технике, инструменти и услови снимања.

2.8.1. Термичка анализа

За термичку анализу, која подразумева термогравиметријску анализу (TGA), диференцијалну термичку анализу (DTA) и диференцијалну скенирајућу калориметрију (DSC) коришћен је SDT 2960 симултани DSC-TGA термоанализатор, приказан на Слици 15. Мерења термичких трансформација урађена су у атмосфери азота, у температурском интервалу од собне температуре до 800 °C. Брзина скенирања је износила 10 °C min⁻¹.

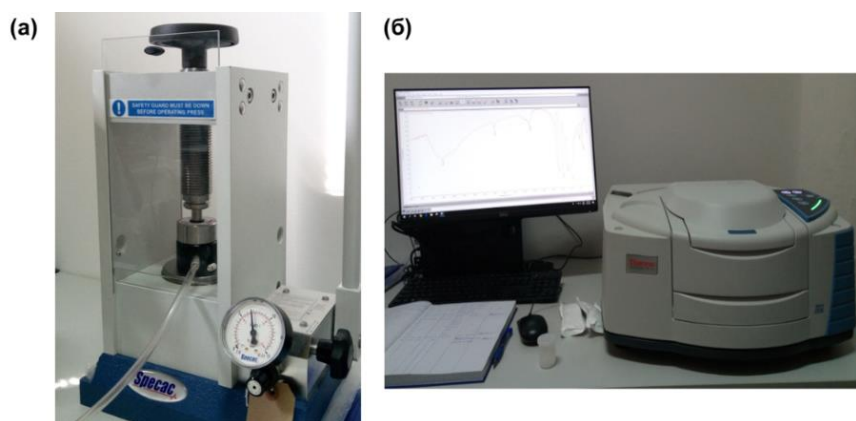


Слика 15. SDT 2960 симултани DSC-TGA термоанализатор [169]

2.8.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом – FTIR

Узорци чврсте хетерополи киселине (6-PWA), чврстих соли (Ca-PWA, Ce-PWA, Pr-PWA) и чврстих допираних бронзи (Ca-PWB, Ce-PWB, Pr-PWB) су припремани уситњавањем поликристалних прахова ових једињења у ахатном авану и снимани су техником KBr диска. За ту сврху коришћен је спектроскопски чист KBr (без присуства влаге), који се претходно чува у вегегласу, у облику дискова. KBr диск припрема се спрашивањем KBr дискова у ахатном авану, при чему се одмерава 150 mg KBr. Након хомогенизације, добијени прах KBr се убацује у специјални калуп, приказан на Слици 16(a). У калупу се дејством хидрауличне пресе формира KBr диск. У току његовог формирања калуп је повезан са вакуум-пумпом, којом се уклањају заостали мехурићи

ваздуха [170]. Пре регистравања спектра сваког од наведених узорака, неопходно је снимити FTIR спектар чистог KBr диска. На тај начин добијен је позадински спектар (background спектар). Позадински спектар зависан је од емисије зрачења извора, одговора детектора, особина полупропусног огледала и резидуалне апсорпције од присутног угљен-диоксида и водене паре. Како су ови фактори константни током целодневног регистравања спектра, довољно је снимити један позадински спектар и накнадно по снимању спектра узорака одузимати овај сигнал [171]. Затим се одмери 1-2 mg $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \times 6\text{H}_2\text{O}$ и 150 mg KBr, добро се хомогенизује тучком у ахатном авану и преноси се у калуп, где се под притиском формира KBr + PWA диск. По истом принципу су припремани и остали узорци чврстих соли (Ca-PWA, Ce-PWA, Pr-PWA) и чврстих допираних бронзи (Ca-PWB, Ce-PWB, Pr-PWB). Овако припремљени узорци су појединачно снимани на Thermo Scientific Nicolet iS20 FTIR спектрометру, приказаном на Слици 16(б). Спектри су регистровани на собној температури, у спектралној области од 4000 до 400 cm^{-1} , за спектралну резолуцију од 4 cm^{-1} , при чему је број скенирања био подешен на 32.



Слика 16. Thermo Scientific Nicolet iS20 FTIR спектрометар: (а) калуп за припрему KBr настиле и (б) спектрометар повезан са рачунаром

2.8.3. Рендгенска дифрактометрија праха – XRPD

Дифрактограми праха анализираних узорака су добијени помоћу аутоматизованог дифрактометра Rigaku Ultima 4 са Cu цеви која ради на 40 kV и 40 mA, приказаног на Слици 17. Инструмент је опремљен закривљеним графитним монохроматским снопом за дифракцију и Хе-пуњеним пропорционалним бројачем. Подаци о дифракцији су прикупљени у опсегу Bragg-ових углова 2θ од 10° до 90° , при брзини од 2° у минути са корацима од $0,05^\circ$. Вредности дивергентног и пријемног прореза су подешене на $0,5^\circ$ и 0,15 mm, редом. XRPD мерења су обављена *ex-situ* при собној температури (23°C) у стационарном држачу узорка. Прецизност дифрактометра је проверена помоћу стандардног Si праха. Израчунавања димензија јединичних ћелија су обављена помоћу LSUCRI програма [172].



Слика 17. Rigaku Ultima 4 XRD дифрактометар [173]

2.8.4. Скенирајућа електронска микроскопија – SEM

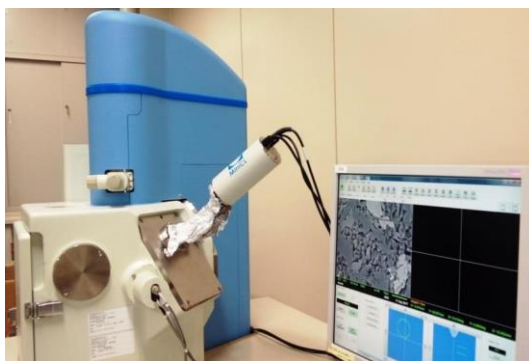
Истраживања морфологије кристала Ca-PWA и Ca-PWB спроведена су помоћу скенирајуће електронске микроскопије. Скенирајући електронски микроскоп – SEM JSM 840 A, Jeol, је приказан на Слици 18. Узорци Ca-PWA и Ca-PWB су претходно обложени златом ради SEM анализе.



Слика 18. Скенирајући електронски микроскоп – SEM JSM 840 A, Jeol [174]

2.8.5. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном рендгенском спектрометријом – SEM-EDX

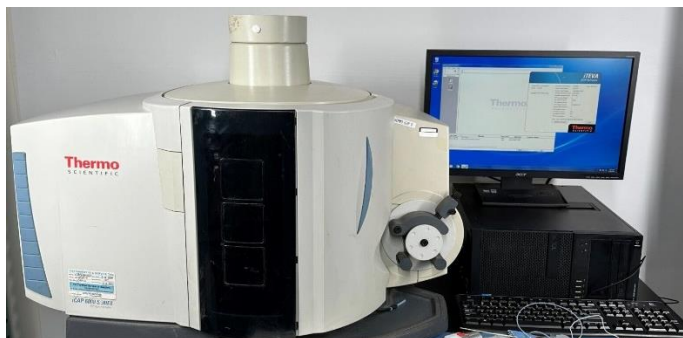
Скенирајућа електронска микроскопија на узорцима PWA, Ce-PWA, Ce-PWB, Pr-PWA и Pr-PWB спроведена је на JEOL JSM-6610 LV уређају са W и LaB₆ извором електрона који је радио на 20 kV и опремљен је енергетски дисперзивним рендгенским (EDX) спектрометром (модел детектора: X-Max Large Area Аналитички Силицијумски Дрифт повезан са Oxford AZtec софтвером за EDX мапирање. Уређај је приказан на Слици 19. Пре анализе узорци су прекривени танким слојем злата.



Слика 19. SEM-EDX уређај JEOL JSM-6610 LV [175]

2.8.6. Оптичка емисиона спектрометрија са индуковано спрегнутом плазмом – ICP-OES

За одређивање садржаја метала у узорку коришћен је Индуковано-Купловани Плазма Атомски Емисиони Спектрометар, ICP-OES (Thermo Scientific, United Kingdom), модел 6500 Duo, опремљен са CID86 chip детектором, приказан на Слици 20. Овај инструмент симултано користи и радијални и аксијални поглед на плазменик. Цео систем контролише програмски пакет Iteva.

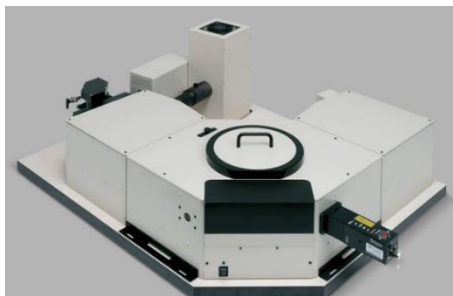


Слика 20. Индуковано-Купловани Плазма Атомски Емисиони Спектрометар, ICP-OES Thermo Scientific, United Kingdom, модел 6500 Duo [176]

Узорци су припремљени на исти начин као и за анализу бронзи у BR реакцији, са битном разликом да реакција није иницирана додатком водоник-пероксида. Односно, сниман је садржај метала: калијума (K), мангана (Mn), литијума (Li) и волфрама (W) у раствору ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, MnSO_4 , HClO_4 , KIO_3 без додатка H_2O_2) изнад фосфат-волфрамове (PWB) и литијумом допиране фосфат-волфрамове бронзе (Li-PWB), појединачно. У реакциону ћелију је додато: 7 ml $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ концентрације $0,2819 \text{ mol dm}^{-3}$, 5 ml MnSO_4 концентрације $0,0376 \text{ mol dm}^{-3}$, 5 ml HClO_4 концентрације $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$, 5 ml KIO_3 концентрације $0,376 \text{ mol dm}^{-3}$. Након достизања температуре од $37,0 \text{ }^\circ\text{C}$, уз стално мешање 900 rpm, додата је иста маса PWB и Li-PWB (0,03 g). Након 3 минута, раствор је профильтриран и свеж испитан на садржај метала. Ради поређења садржаја метала снимљен је и раствор ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, MnSO_4 , HClO_4 , KIO_3) без додатка бронзи. Мерења су извршена у три репликата.

2.8.7. Луминисценција

Фотолуминисцентна мерења (PL) су обављена на Edinburgh Instruments FLSP920 UV-Vis-Nir спектрофотометру, приказаном на Слици 21. За временски интегрисана мерења као извор екситације коришћена је 450 W Хе (ксенонска) лампа. Временски разложена мерења (мерења времена полуживота емисије) су снимљена помоћу пулсне 60 W Хе (ксенонске) лампе која је радила при фреквенцији од 100 Hz. За детекцију емисионог сигнала у видљивом спектру коришћена је фотомултипликациона цев Hamamatsu R928P. Сва луминисцентна мерења су обављена на собној температури. Прашкasti узорци су постављени између кварцних плоча (Starna кивете за прашкaste узорке, тип 20/C/Q/0,2). Време полуживота емисије анализирано је применом моноекспоненцијалне функције.



Слика 21. *Edinburgh Instruments FLSP920 UV-Vis-Nir спектрофлуорометар [177]*

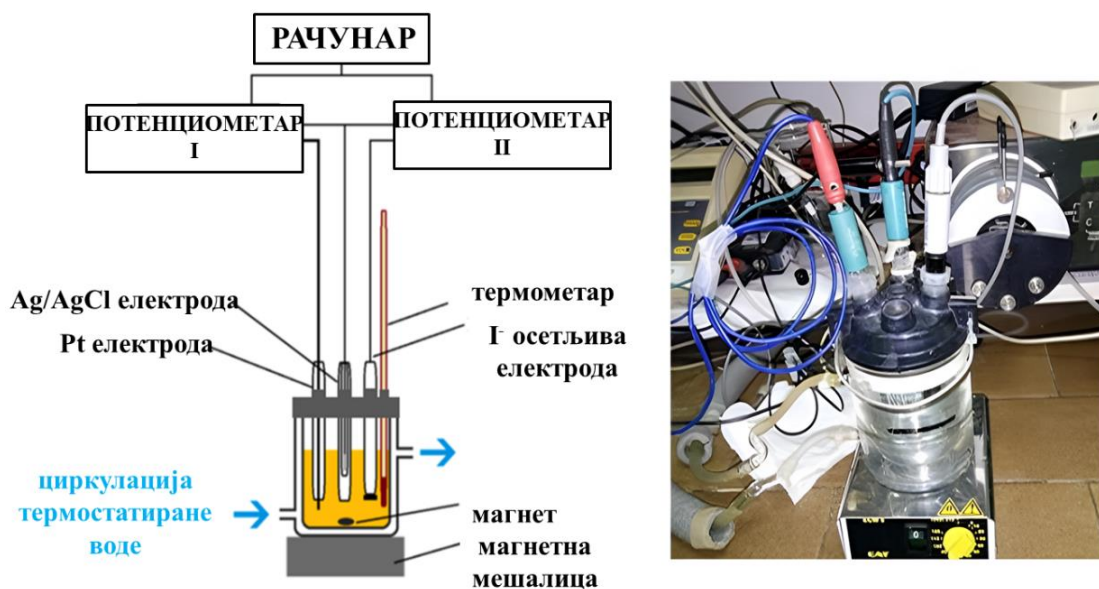
2.8.8. Briggs-Rauscher (BR) реакција – експериментална поставка и услови

Briggs-Rauscher (BR) осцилаторна реакција извођена је у стационарном, изотермском реактору уз стално мешање. Запремина реакционог раствора је 25 ml. Почетне концентрације реактанта у експерименталном систему биле су: $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0,0789 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{MnSO}_4]_0 = 0,00752 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4]_0 = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{KIO}_3]_0 = 0,0752 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,269 \text{ mol dm}^{-3}$.

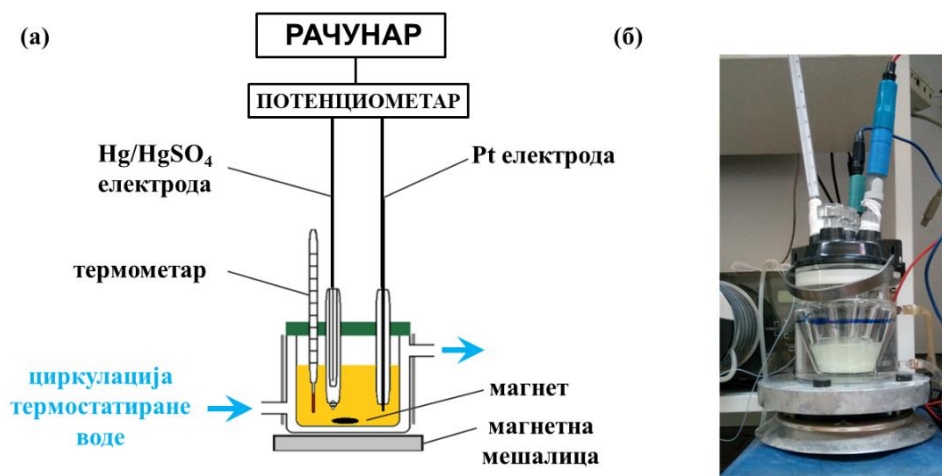
Као реакциона посуда коришћена је стаклена ћелија (METHROM EA 876-20, Switzerland) са двоструким зидовима за термостатирање. Температура реакционе посуде је током извођења експеримента регулисана и одржавана на 37 °C помоћу проточног термостата (Julabo ED, Germany), са тачношћу $\pm 0,1$ °C. За подешавање и одржавање константне брзине мешања раствора (900 rpm) коришћена је магнетна мешалица (Ingenieurbüro, M. Zipferr GmbH, Cat-ECM5, Staufen, Denmark). Временска еволуција BR система праћена је потенциометријски помоћу аквизитера pH EH 4 (произвођач Мерни инструменти Миљковић Будимир, Србија), који је директно повезан са рачунаром и региструје разлику потенцијала радне електроде и потенцијала референтне електроде.

У експериментима са недопираном фосфат-волфрамовом бронзом (PWB) и литијумом допираном фосфат-волфрамовом бронзом (Li-PWB), као радне електроде коришћене су јодидна јон-селективна електрода I ISE (METHROM AG. Serial No. 6.0502.160, Switzerland) и платинска Pt електрода (METHROM AG. Serial No. 6.0301.100, Switzerland), а као референтна електрода коришћена је Ag/AgCl електрода (METHROM AG. Serial No. 6.0726.100, Switzerland) са електролитичким мостом пуњеним раствором KCl/K₂SO₄ (експериментална поставка приказана на Слици 22). У експериментима са бронзама допираним калцијумом, церијумом и празеодијумом (Ca-PWB, Ce-PWB и Pr-PWB), као референтна електрода коришћена је Hg/HgSO₄ електрода (Si Analytics, Serial No. 7632538, Germany), а као једина радна електрода претходно поменути платинска електрода Pt (METHROM AG. Serial No. 6.0301.100, Switzerland), (експериментална поставка приказана на Слици 23). Све коришћене хемикалије су р.а. чистоће и коришћене су за прављење раствора без додатног пречишћавања. За припрему раствора коришћена је дејонизована вода, специфичне отпорности 18 MΩ cm⁻¹, која је добијена помоћу MILLIPORE система (Mili-Q, Bedford, MA, USA). У свим експериментима реактанти су у реакциону ћелију додавани следећим редоследом: 7 ml CH₂(COOH)₂, 5 ml MnSO₄, 5 ml HClO₄ и 5 ml KIO₃. Након достизања жељене температуре (37 °C) и устаљивања потенцијала радне електроде, додаване су одређене масе фосфат-волфрамове бронзе PWB: (0,0109 g ± 0,0001 g; 0,0202 g ± 0,0001 g; 0,0212 g ± 0,0001 g; 0,0308 g ± 0,0001 g; 0,0504 g ± 0,0001 g; 0,0722 g ± 0,0001 g), литијумом допиране фосфат-волфрамове бронзе Li-PWB: (0,0122 g ± 0,0001 g; 0,0208 g ± 0,0001 g; 0,0325 g ± 0,0001 g; 0,0528 g ± 0,0001 g; 0,0725 g ± 0,0001 g), калцијумом допиране фосфат-волфрамове бронзе Ca-PWB: (0,0138 g ± 0,0001 g; 0,0179 ± 0,0001 g; 0,0268 g ± 0,0001 g; 0,0308 g ± 0,0001 g; 0,0558 g

$\pm 0,0001$ g; $0,0737$ g $\pm 0,0001$ g; $0,0956$ g $\pm 0,0001$ g; $0,1110$ g $\pm 0,0001$ g), церијумом допирани фосфат-волфрамове бронзе Се-PWB: ($0,0303$ g $\pm 0,0001$ g; $0,0400$ g $\pm 0,0001$ g; $0,0704$ g $\pm 0,0001$ g; $0,1045$ g $\pm 0,0001$ g) и празеодијумом допирани фосфат-волфрамове бронзе Pr-PWB: ($0,0302$ g $\pm 0,0001$ g; $0,0501$ g $\pm 0,0001$ g; $0,0704$ g $\pm 0,0001$ g; $0,0852$ g $\pm 0,0001$ g; $0,1003$ g $\pm 0,0001$ g), појединачно за сваку бронзу. После додатка у реакциони систем, свака од наведених бронзи је 3 min добро мешана (900 rpm) ради успостављања што боље „хомогенизације“ система. Након 3 min додавано је 3 ml H_2O_2 , при чему се додаток H_2O_2 узима за моменат започињања BR реакције.



Слика 22. Експериментална поставка BR реакције у којој је референтна електрода Ag/AgCl електрода, а радне електроде Γ и Pt: (а) шематски приказ система, (б) фотографија система



Слика 23. Експериментална поставка BR реакције у којој је референтна електрода Hg/HgSO₄ електрода, а радна електрода Pt: (а) шематски приказ система, (б) фотографија систем

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У овој докторској дисертацији термичким третманом 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине и њених соли, које имају структуру *Keggin-овог* ањона, успешно су синтетисане недопирана фосфат-волфрамова бронза (PWB), као и фосфат-волфрамове бронзе допирани елементима I и II групе ПСЕ (Li-PWB и Ca-PWB) и елементима ретких земаља (Ce-PWB и Pr-PWB). Синтетисане бронзе су затим окарактерисане одговарајућим техникама термичке и структурне анализе. Потом је испитиван утицај додатка различитих маса недопираних фосфат-волфрамових бронзи (PWB) и допираних фосфат-волфрамових бронзи (Li-PWB, Ca-PWB, Ce-PWB и Pr-PWB) на динамику осцилаторне BR реакције. Добијени резултати и њихово тумачење су описани у наставку.

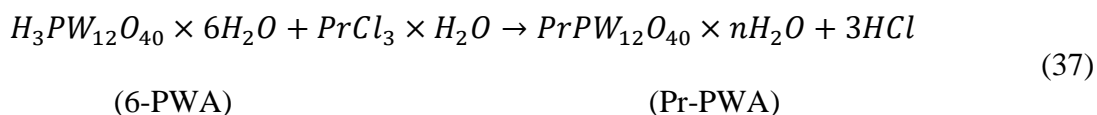
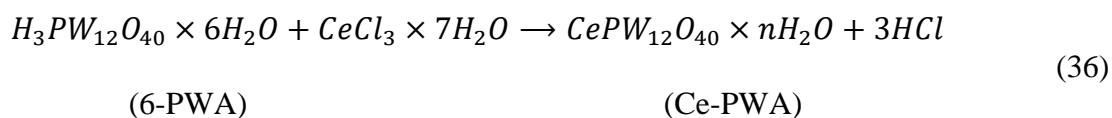
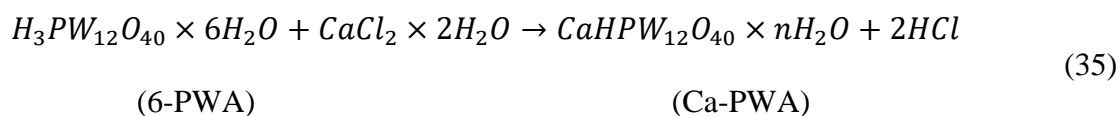
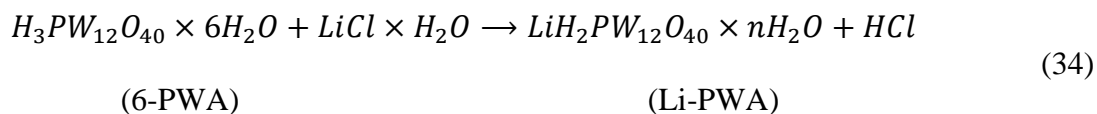
3.1. Синтеза недопираних фосфат-волфрамових бронзи (PWB) и допираних фосфат-волфрамових бронзи (Li-PWB, Ca-PWB, Ce-PWB и Pr-PWB)

Као што је већ споменуто, општа формула хетерополи киселина *Keggin-овог* типа је $H_{(8-x)}XM_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, у којој је $X^{x+}=P^{5+}$, As^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Ce^{4+} , Th^{4+} и назива се централни или хетероатом, x је његов оксидациони број, $M=Mo, W, V, Nb$ и означава атом метала, док је $n=6-31$ и означава број молекула воде. Сходно томе, општа формула 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине *Keggin-овог* типа, у којој је $X=P^{5+}$, $M=W$, $n=6-29$, се може записати као $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$. *Keggin-ова* структура 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине се, према претходно наведеној формули, састоји од централног PO_4 тетраедра, окруженог са 12 незнатно деформисаних WO_6 октаедара, међусобно спојених преко атома кисеоника. Раније изведена испитивања 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине (TGA, DSC, DTA, XRPD, SEM) су показала да она може кристалисати са 29, 21, 14 и 6 молекула воде [1]. При томе се показало да је најстабилнији хексахидрат 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ (6-PWA), због чега је у овој докторској дисертацији одабран као полазни материјал у процесима синтезе фосфат-волфрамових бронзи.

Најпре се, поступком који је детаљно описан у експерименталном делу, врши синтеза $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ (29-PWA). Контролисаним постепеним загревањем се 29-PWA, на одговарајућим температурама, преводи у кристалохидрате са мањим бројем молекула воде, током процеса дехидратације. На температури од 30 °C 29-PWA губи 8 молекула воде, при чему долази до формирања $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 21H_2O$. До губитка још 7 молекула воде и формирања $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$ долази на температури од 40 °C. На температури од 80 °C се губи још 8 молекула воде и настаје $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ (6-PWA). Синтетисани хексахидрат 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине (6-PWA) је затим коришћен у процесима синтезе недопираних и допираних фосфат-волфрамових бронзи.

Синтеза недопираних фосфат-волфрамових бронзи (PWB) изведена је термичким третманом чврстог узорка 6-PWA, при чему је на температури од 602 °C дошло до рушења структуре *Keggin-овог* ањона и формирања PWB.

Синтеза одговарајућих соли 6-PWA (Li-PWA, Ca-PWA, Ce-PWA и Pr-PWA) изведена је додавањем еквимоларних количина водених раствора $\text{LiCl} \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PrCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ воденом раствору 6-PWA, што је приказано следећим једначинама (34-37):



Свака, од на овај начин добијених соли, је подвргнута термичком третману, на одговарајућој температури, у циљу добијања допираних фосфат-волфрамних бронзи. Температура на којој долази до рушења структуре *Keggin-овог* ањона Li-PWA и формирања Li-PWB износи 596 °C. Температура на којој долази до рушења структуре *Keggin-ових* ањона Ce-PWA и Pr-PWA и формирања Ce-PWB и Pr-PWB је иста и износи 600 °C. Температура на којој долази до рушења структуре *Keggin-овог* ањона Ca-PWA и настанка Ca-PWB износи 590 °C.

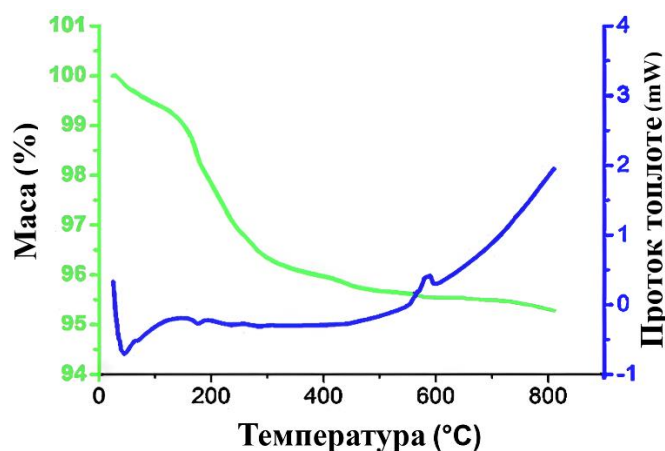
3.2. Карактеризација – термичка и структурна анализа Ca-PWA, Ca-PWB, Ce-PWA, Ce-PWB, Pr-PWA и Pr-PWB

Синтетисани хексахидрат 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине (6-PWA), његове одговарајуће соли (Ca-PWA, Ce-PWA, Pr-PWA), као и од њих добијене бронзе (PWB, Ca-PWB, Ce-PWB, Pr-PWB) су окарактерисане одговарајућим техникама термичке и структурне анализе.

3.2.1. Термичка анализа Ca-PWA, Ce-PWA и Pr-PWA

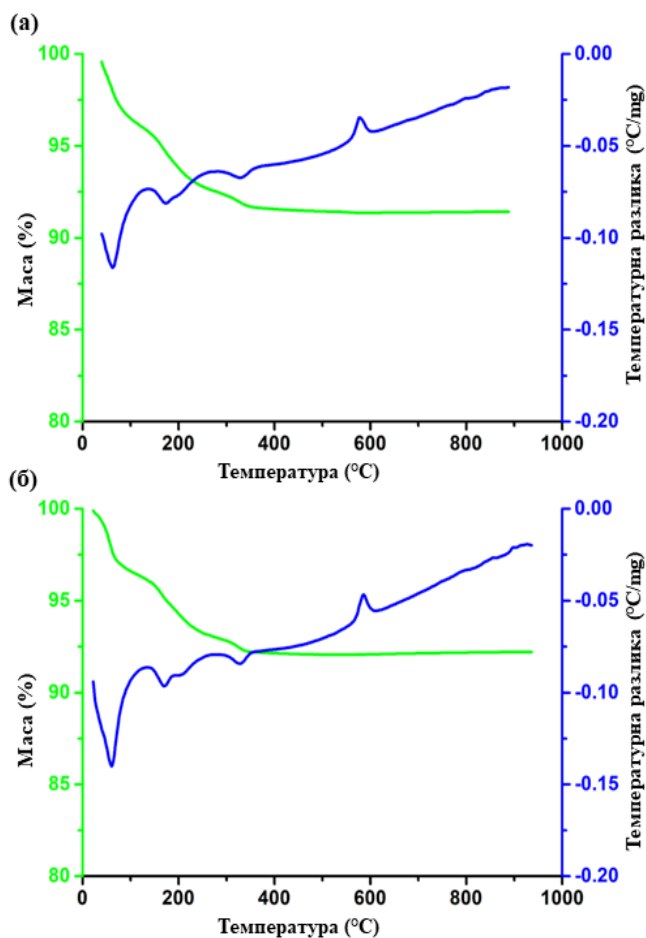
Основни принципи термичке анализе описани су у Прилогу 1. За праћење промена масе и енталпије до којих долази услед термичког третмана одговарајућих соли хетерополи киселина (Ca-PWA, Ce-PWA, Pr-PWA), у ком настају одговарајуће фосфат-волфрамове бронзе (Ca-PWB, Ce-PWA, Pr-PWB) у овој докторској дисертацији коришћена је симултана DSC-TGA анализа [178].

Резултати термичке анализе $\text{CaHPW}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$ (Ca-PWA) у опсегу од собне температуре до $827\text{ }^\circ\text{C}$ су приказани на Слици 24. DSC крива је представљена плавом бојом, док је TGA крива представљена зеленом бојом. DSC крива има два ендотермна пика на $50\text{ }^\circ\text{C}$ и $170\text{ }^\circ\text{C}$ и један егзотермни на око $590\text{ }^\circ\text{C}$. Анхидрована фаза Ca-PWA се формира када узорак изгуби молекуле воде. Егзотермни процес одговара чврсто-чврстим трансформацијама *Keggin*-овог ањона током којих долази до нарушавања *Keggin*-ове структуре и формирања калцијумом допираних фосфат-волфрамових бронзи (Ca-PWB). TGA крива показује да са повећањем температуре долази до смањења масе узорка Ca-PWA, услед процеса дехидратације (губитка молекула воде из посматраног узорка-кристалохидрата $\text{CaHPW}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$ (Ca-PWA)). Осим тога, са Слике 24 је уочљиво да је TGA крива равна линија изнад температуре рушења *Keggin*-овог ањона Ca-PWA и формирања калцијумом допираних фосфат-волфрамових бронзи ($590\text{ }^\circ\text{C}$), што указује да је, новонастали узорак бронзе (Ca-PWB) термички стабилан.



Слика 24. DSC и TGA криве за $\text{CaHPW}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$ (Ca-PWA)

Резултати термичке анализе Ce-PWA и Pr-PWA, у температурском опсегу од собне температуре до $900\text{ }^\circ\text{C}$, су приказани на Слици 25. DTA криве су представљене плавом бојом, док су TGA криве приказане зеленом бојом. DTA криве од Ce-PWA (Слика 25(a)) и од Pr-PWA (Слика 25(b)) су веома сличне, обе имају три ендотермна пика на $60\text{ }^\circ\text{C}$, $180\text{ }^\circ\text{C}$ (дублет) и на $340\text{ }^\circ\text{C}$, засебно и један егзотермни пик на око $600\text{ }^\circ\text{C}$. Анхидроване фазе Ce-PWA и Pr-PWA се формирају када узорци изгубе молекуле воде. Чврсто-чврсте трансформације *Keggin*-ових ањона и формирање бронзи су представљени кроз егзотермне процесе. TGA криве испитиваних узорка Ce-PWA (Слика 25(a)) и Pr-PWA (Слика 25(b)) су готово идентичне и показују да са повећањем температуре долази до смањења масе оба испитивана узорка, услед процеса дехидратације (губитака молекула воде из кристалохидрата $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$ (Ce-PWA) и $\text{PrPW}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$ (Pr-PWA)). Осим тога, са Слике 25 је уочљиво да су TGA криве равне линије изнад температуре рушења *Keggin*-ових ањона Ce-PWA и Pr-PWA и формирања церијумом и празеодијумом допираних фосфат-волфрамових бронзи ($600\text{ }^\circ\text{C}$), што указује да су новонастали узорци бронзи (Ce-PWB и Pr-PWB) термички стабилни. Ови резултати се разликују од резултата добијених термичком анализом 29-PWA, где су уочљива два ендотермна пика: на $50\text{ }^\circ\text{C}$ (дублет) и на $170\text{ }^\circ\text{C}$, док је егзотермни пик такође на $600\text{ }^\circ\text{C}$ [161-163]. Са друге стране резултати термичке анализе 29-PWA су слични резултатима добијеним термичком анализом Ca-PWA (Слика 24): где такође постоје два ендотермна пика на $50\text{ }^\circ\text{C}$ и $170\text{ }^\circ\text{C}$ и један егзотермни на око $590\text{ }^\circ\text{C}$ [163].

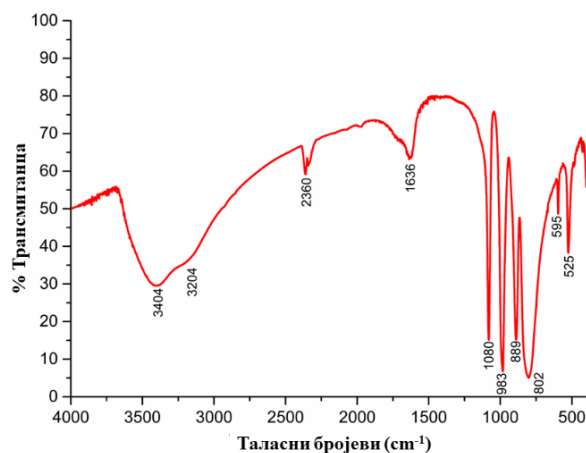


Слика 25. DTA и TGA криве: (а) Ce-PWA и (б) Pr-PWA

3.2.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом – FTIR узорака 6-PWA, Ca-PWA, Ca-PWB, Ce-PWA, Ce-PWB, Pr-PWA и Pr-PWB

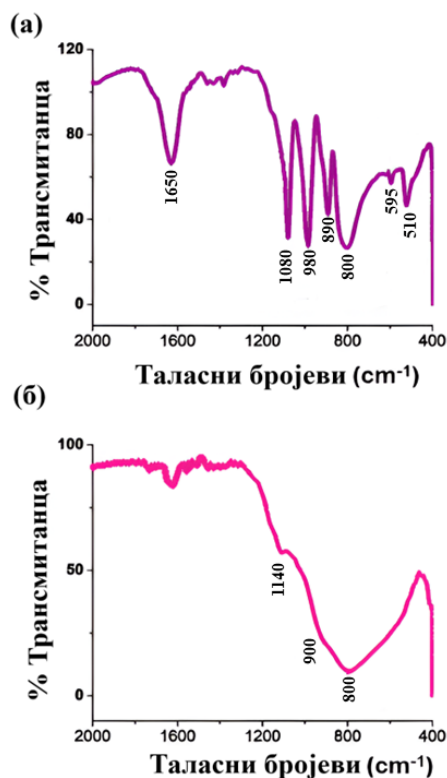
На Слици 26 приказан је FTIR спектар 6-PWA снимљен на собној температури помоћу FTIR спектроскопа (Прилог 2). У FTIR спектру 6-PWA се уочавају траке карактеристичне за молекулу H_2O , PO_4 тетраедар и WO_6 октаедар. Широка трака у спектралној области од 4000 cm^{-1} до 3400 cm^{-1} одговара валенционим вибрацијама ν (OH) молекула воде, док трака на 1636 cm^{-1} одговара деформационој вибрацији у равни δ (OH) молекула воде.

У приказаном FTIR спектру су присутне траке карактеристичне за структуру *Keggin*-овог анјона: трака на 1080 cm^{-1} одговара ν_3 (PO_4) вибрацији, трака на 983 cm^{-1} одговара ν_1 (PO_4) вибрацији, трака на 889 cm^{-1} одговара ν (W=) вибрацији, трака на 802 cm^{-1} потврђује валенциону вибрацију ν (O-W-O), трака на 595 cm^{-1} потиче од ν_4 (PO_4) вибрације тетраедра и трака на 525 cm^{-1} одговара валенционој ν_2 (PO_4) вибрацији.



Слика 26. FTIR спектар 6-PWA

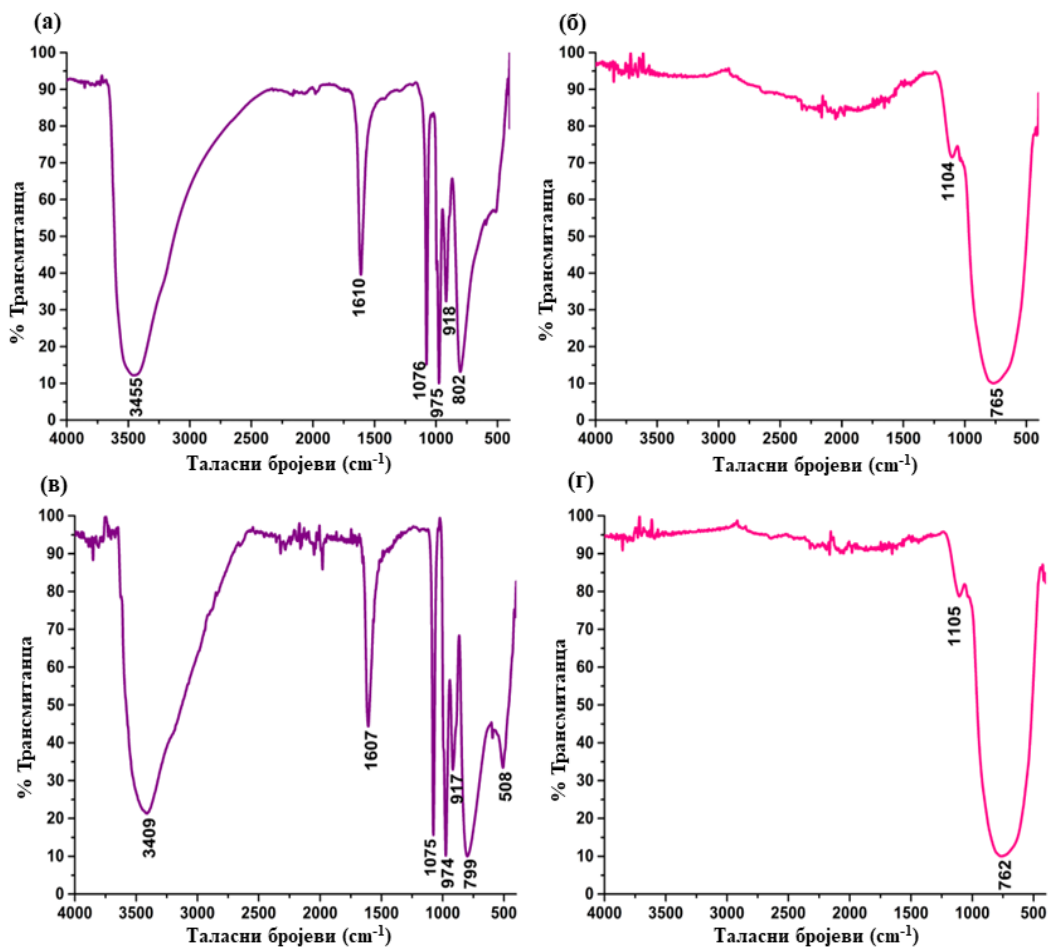
FTIR спектри Ca-PWA и Ca-PWB на собној температури су приказани на Сlici 27. У спектру Ca-PWA можемо приметити траке карактеристичне за PO_4 тетраедар, WO_6 октаедар и H_2O молекула. Трака на 1650 cm^{-1} одговара деформационој вибрацији молекула воде $\delta(\text{OH})$ у равни. IR траке карактеристичне за структуру *Keggin*-овог анијона су: трака на 1080 cm^{-1} која припада $\nu_3(\text{PO}_4)$ вибрацији, трака на 980 cm^{-1} одговара вибрацији $\nu_1(\text{PO}_4)$ тетраедра, трака на 890 cm^{-1} одговара $\nu(\text{W}=\text{O})$ вибрацији, трака на 800 cm^{-1} потврђује вибрацију $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$, трака на 595 cm^{-1} се може приписати вибрацији $\nu_4(\text{PO}_4)$ тетраедра, док трака на 510 cm^{-1} одговара $\nu_2(\text{PO}_4)$ вибрацији. У процесу калцинације, евидентне су дефинитивне промене и рушењем *Keggin*-овог анијона формира се калцијумом допирана фосфат-волфрамова бронза Ca-PWB. Према изведеним експерименталним испитивањима, након фазне трансформације на $590\text{ }^\circ\text{C}$, Ca-PWA прелази у Ca-PWB.



Слика 27. FTIR спектри: (а) Ca-PWA и (б) Ca-PWB

Дефинитивне промене су очигледне након рушења *Keggin*-овог ањона (FTIR спектри на Слици 27(б)). Такође је извршено упоређивање положаја трака са PO_4 тетраедром и WO_6 октаедром. Трака средњег интензитета ν_3 (1140 cm^{-1}) је карактеристична за PO_4 групу, док су траке на 900 cm^{-1} и трака веома јаког интензитета на 800 cm^{-1} карактеристичне за WO_6 октаедар. Ово указује да нова структура одговара сложенем WO_3 оксиду. Фосфор је у облику PO_4 у веома малом проценту у односу на WO_3 , при чему PO_4 група доприноси стабилности WO_3 . Међутим, постоји и могућност изградње мешовите мреже која се састоји од WO_6 октаедара и PO_4 тетраедара.

На Слици 28 су приказани FTIR спектри од: (а) Се-РВА; (б) Се-РВБ; (в) Рр-РВА; (г) Рр-РВБ, на собној температури.



Слика 28. FTIR спектри: (а) Се-РВА; (б) Се-РВБ; (в) Рр-РВА; (з) Рр-РВБ

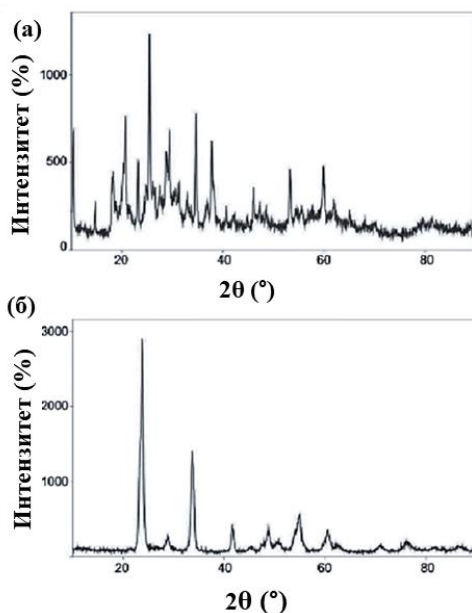
Упоређивањем FTIR спектра Се-РВА (Слика 28(а)) и Рр-РВА (Слика 28(в)) са FTIR спектром б-РВА видимо да су веома слични. Са друге стране, упоређивање FTIR спектра Се-РВБ (Слика 28(б)) и Рр-РВБ (Слика 28(г)) са FTIR спектром б-РВА показује да траке карактеристичне за структуру *Keggin*-овог ањона нису више присутне. У FTIR спектрима оба допирана хидрата хетерополи киселине (Се-РВА и Рр-РВА), уочљиве су траке карактеристичне за H_2O (Се-РВА: ν (ОН) 3455 cm^{-1} и δ (ОН) 1610 cm^{-1} ; Рр-РВА: ν (ОН) 3409 cm^{-1} и δ (ОН) 1607 cm^{-1}), као и сигнали који одговарају тетраедарском PO_4 (Се-РВА: ν_3 (PO_4) 1076 cm^{-1} и ν_1 (PO_4) 975 cm^{-1} ; Рр-РВА: ν_3 (PO_4) 1075 cm^{-1} и ν_1 (PO_4) 974 cm^{-1}) и октаедарском WO_6 (Се-РВА: ν (WO_6) 918 cm^{-1} ; Рр-РВА: ν (WO_6) 917 cm^{-1}). Рушење *Keggin*-ових јона и формирање обе бронзе: Се-РВБ и Рр-РВБ

се догађају у процесу калцинације. Ове трансформације су приказане на Слици 28(б) за Се-PWB и Слици 28(г) за Pr-PWB. Траке слабог интензитета (Се-PWB: ν_3 1104 cm^{-1} ; Pr-PWB: ν_3 1105 cm^{-1}) су карактеристичне за PO_4 групе, док су траке јаког интензитета (Се-PWB: 765 cm^{-1} ; Pr-PWB: 762 cm^{-1}) карактеристичне за WO_6 октаедре. Као и у случају калцијумом допираних фосфат-волфрамових бронзи и овде је фосфор у облику PO_4 у веома малом проценту у односу на WO_6 , где PO_4 група доприноси стабилности WO_6 . Такође, и у овом случају постоји могућност изградње мешовите мреже која се састоји од WO_6 октаедара и PO_4 тетраедара у Се-PWB и Pr-PWB, засебно.

3.2.3. Рендгенска дифракција праха – XRPD узорака 6-PWA, PWB, Ca-PWA, Ca-PWB, Li-PWB, Се-PWA, Се-PWB, Pr-PWA и Pr-PWB

Волфрамове бронзе представљају чврсте материјале, који су нерастворни или слабо растворни у води. С обзиром на чињеницу да приликом синтезе волфрамових бронзи кристалишу у облику кристалних честица, за одређивање кристалне структуре ових материјала и њихову идентификацију користи се рендгенска дифракција праха (XRPD-X Ray Powder Diffraction), као најједноставнија, најпогоднија, најбржа, неструктурна метода (Прилог 3).

Дифрактограми Ca-PWA и Ca-PWB узорака су приказани на Слици 29 и у Табели 4. Добијени подаци указују да су ова два изучавана узорка врло различита. Главни разлог су њихове структурне разлике и температура фазних прелаза. Наиме, подаци за Ca-PWA су прилично слични онима добијеним за кубичну стабилну фазу одређену као 6-PWA која је калцинирана на 170 °C [1], али са нешто другачијим интензитетима најјачих пикова и базне линије.



Слика 29. Дифрактограми: (а) Ca-PWA и (б) Ca-PWB

Исто тако, подаци за Ca-PWB су аналогни онима добијеним за PWB, који је кристалисао као моноклинични при температурним условима од 750 °C [1]. Овде се такође може истаћи да пикови са највећим интензитетом за Ca-PWB (тј. на око 23-24° и 33-34°, Слика 29(б) немају тако видљиве дублете као PWB, већ само рамена и екстра-проширења. Насупрот томе, овај дериват калцијума значајно се разликује од његовог

аналога литијума синтетисаног на истој температури од 650 °C (Табела 4), који је највероватније ромбичан или триклиничан [76]. Такође би могло бити значајно за нека будућа истраживања да су ова једињења Ca-PWB, Li-PWB и PWB формирана на знатно нижим температурама од других различитих варијанти фосфат-волфрамових бронзи (са $m=2, 6$ и 7) у оквиру $WO_3-TiO_2-P_2O_5$ система, који се формирају изнад 850 °C или 950 °C [181].

У Табели 4, међупљосни размак, d , изражен у ангстремима и интензитети, I , изражени у процентима, узорака Ca-PWA и Ca-PWB су упоређени са 6-PWA ($H_3PW_{12}O_{40} \times 6H_2O$) и PWB, односно са њиховим одговарајућим Miller-овим, $h k l$ индексима [1]. Подаци за Li-PWB су такође додати ради поређења, али без приказаних Miller-ових $h k l$ индекса, имајући у виду да његова структура још увек није решена.

Табела 4. Међупљосни размак (d , у Å) и интензитет (I , у %) за Ca-PWA и Ca-PWB													
Ca-PWA ⁽⁶⁾		6-PWA ^(a)			Ca-PWB ⁽⁶⁾		PWB ^(a)			Li-PWB ⁽⁶⁾			
d	I	d	I	$h k l$	d	I	d	I	$h k l$	d	I	$d_{\text{конт.}}$	$I_{\text{конт.}}$
8,55	37	8,58	66	1 1 0	3,81	33	3,84	41	0 0 2	6,55	3	1,80	10
6,05	11	6,07	16	2 0 0	3,72	100	3,75	100	0 2 0	6,12	2	1,71	9
4,93	88	4,96	15	2 1 1	3,09	13	3,11	6	– 1 1 2	3,83	100	1,69	7
4,28	100	4,30	36	2 2 0	2,66	64	2,68	40	– 2 0 2	3,75	81	1,67	9
3,84	19	3,84	24	3 1 0			2,64	26	– 2 0 2	3,64	85	1,64	16
3,60	29				2,17	12	2,17	14	– 2 2 2	3,49	3	1,53	5
3,50	69	3,51	100	2 2 2	1,99	3	2,01	2	– 2 1 3	3,34	15	1,49	8
3,10	37				1,86	18	1,87	11	– 1 0 4	3,08	15	1,39	2
3,04	21	3,04	29	4 0 0	1,79	12	1,81	4	– 1 1 4	2,68	29	1,31	3
2,87	25	2,87	13	3 3 0	1,67	40	1,67	15	– 2 1 4	2,61	42	1,24	5
2,59	40	2,59	51	3 3 2	1,53	18	1,53	9	– 2 4 2	2,52	5	1,18	3
2,44	19				1,48	7	1,49	3	– 1 4 3	2,17	9	1,16	3
2,38	54	2,38	23	5 1 0	1,32	6				2,15	10	1,13	3
2,22	5	2,22	5	5 2 1	1,25	14				2,04	2		
1,97	59	1,97	13	6 1 1						1,98	5		
1,72	25	1,72	20	7 1 0						1,92	7		
1,54	35	1,54	18	6 5 1						1,88	8		
1,50	13	1,50	8	8 1 1						1,82	18		

^(a)[1], ⁽⁶⁾[163]

Да би се додатно упоредиле фосфат-волфрамове бронзе без катјона и допиране фосфат-волфрамове бронзе, димензије јединичних ћелија PWB, Li-PWB и Ca-PWB су израчунате на основу хипотетички претпостављене триклиничне симетрије (PW_8O_{26} фазе [1], Табела 5). Из приказаних резултата се може видети да је дошло до компресије димензија јединичне ћелије PWB када су Li и Ca убачени у структуре Li-PWB и Ca-PWB. Смањење запремине јединичне ћелије Ca-PWB је још израженије, него код Li-PWB, упркос томе што је јон Ca^{2+} знатно већи од Li^+ .

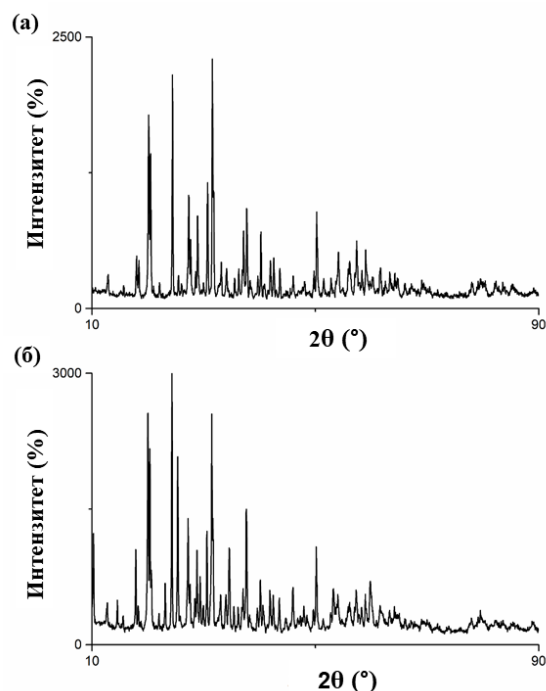
Табела 5. Израчунате димензије јединичних ћелија за PWB, Li-PWB и Ca-PWB

	PWB ^(a)	Li-PWB ⁽⁶⁾	Ca-PWB ⁽⁶⁾
a_0 (Å)	7,310(1)	7,300(3)	7,332(5)
b_0 (Å)	7,524(1)	7,513(3)	7,469(9)
c_0 (Å)	7,686(1)	7,696(2)	7,630(3)
α_0 (°)	88,90(1)	87,83(6)	88,06(7)
β_0 (°)	90,98(1)	91,51(3)	90,57(6)
γ_0 (°)	90,94(1)	90,27(3)	90,5(1)
V_0 (Å ³)	422,5(1)	421,7(2)	417,6(5)

^(a)[1] ⁽⁶⁾[163]

Дифрактограми Се-РВА и Рr-РВА су приказани на Слици 30 и у Табели 6. На први поглед, очигледно је да се одређени подаци за проучаване киселине (тј. њихове d -вредности и интензитети) више или мање разликују међусобно, као и у односу на податке за кубичну б-РВА (калцинирану у подручју од ~ 60 – 170 °C [163]). Ова чињеница може првенствено указивати на то да ова два проучавана једињења вероватно нису довољно дехидрирана. Као резултат тога садрже више од 6 молекула воде, тј. највероватније да структура б-РВА у оба случаја није потпуно добијена на 80 °C. Ово је у сагласности са одређеним ендотермним врховима ДТА резултата, који указују да би калцинацију

Се-РВА и Рr-РВА требало обавити на вишој температури, тј. барем на 180 – 200 °C, или чак на 350 – 400 °C. Ови резултати се такође добро поклапају са FTIR резултатима, где су видљиви велики пикови који потичу од воде (Слика 28(а), Се-РВА: ν 3455 cm^{-1} и δ 1610 cm^{-1} и Слика 28(в), Рr-РВА: ν 3409 cm^{-1} и δ 1607 cm^{-1}), док б-РВА показује значајно мања оба пика на одговарајућим позицијама трака карактеристичних за H_2O (Слика 26: ν (ОН) 3404 cm^{-1} и δ (ОН) 1636 cm^{-1}). Ипак, претходна дискусија није од посебно великог значаја јер су обе киселине, и Се-РВА и Рr-РВА биле довољно чисте и као такве прикладне као прекурсори у процесу синтезе планираних бронзи, Се-РВБ и Рr-РВБ.



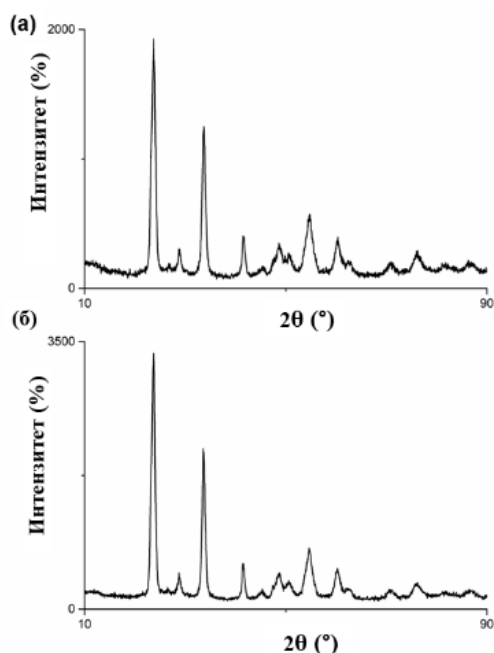
Слика 30. Дифрактограми: (а) Се-РВА и (б) Рr-РВА

Насупрот томе, дифрактограми церијумом и празеодијумом допираних фосфат-волфрамових бронзи, Се-РВБ и Рr-РВБ, приказани на Слици 31 и у Табели 7, су међусобно слични и могу се упоређивати. Такође се може истаћи да су најинтензивнији пикови за Се-РВБ и Рr-РВБ (на око 23 – 24° , 33 – 34° и $53,5$ – 56°) веома слични пиковима који су добијени за Са-РВБ [163]. Ови пикови немају видљиво изражене дублете који су карактеристични за РВБ [1], већ су проширени и са мање или више израженим раменима, што би могло указивати на два (или више) дифракционих максимума.

Табела 6. Измерени међуплосни размаци ($d_{\text{изм.}}$, у \AA) и интензитети ($I_{\text{изм.}}$, у %) од Се-РВА и Рr-РВА, у поређењу са б-РВА и Са-РВА

h k l	б-РВА ^(a)		Са-РВА ^(б)		Се-РВА		Рr-РВА	
	$d_{\text{изм.}}$	$I_{\text{изм.}}$	$d_{\text{изм.}}$	$I_{\text{изм.}}$	$d_{\text{изм.}}$	$I_{\text{изм.}}$	$d_{\text{изм.}}$	$I_{\text{изм.}}$
1 1 0	8,580	66	8,55	37			8,612(6)	32
1 1 1	7,008	2			6,900(6)	7	6,936(3)	7
2 0 0	6,073	16	6,05	11	5,81(9)	1	6,080(3)	9
2 1 1	4,961	15	4,93	88	4,943(2)	15	4,973(7)	33
					4,825(2)	14		
2 2 0	4,297	36	4,28	100	4,408(2)	65	4,437(2)	74
					4,339(2)	52	4,362(2)	65
2 2 1	4,052	1			4,022(9)	5	4,038(7)	5
3 1 0	3,843	24	3,84	19			3,850(3)	16
			3,60	29	3,6441(8)	82	3,658(2)	100
2 2 2	3,508	100	3,50	69	3,496(4)	7	3,509(3)	62
3 2 1	3,248	4			3,262(1)	40	3,2721(6)	35
					3,2225(8)	22	3,232(2)	14
			3,10	37	3,125(3)	8	3,139(3)	10
4 0 0	3,039	29	3,04	21	3,087(1)	28	3,0986(9)	29
					2,911(2)	43	2,921(2)	37
3 3 0	2,864	13	2,87	25	2,8309(6)	100	2,8480(6)	59
					2,8185(4)	41		
4 2 0	2,717	7			2,700(3)	10	2,710(1)	12
					2,6328(8)	10	2,637(2)	11
3 3 2	2,590	51	2,59	40			2,591(1)	29
			2,44	19	2,4734(3)	11	2,481(2)	10
					2,4347(7)	7	2,4422(3)	9
					2,4189(5)	23	2,4264(5)	18
5 1 0	2,383	23	2,38	54	2,3836(7)	35	2,3894(4)	51
5 1 1	2,338	1			2,3530(7)	5	2,3583(7)	4
					2,2673(3)	9	2,274(2)	8
5 2 1	2,218	5	2,22	5	2,2401(3)	32	2,2460(2)	24
					2,212(5)	4	2,220(1)	8
4 4 0	2,148	4			2,152(1)	15	2,1570(6)	16
					2,122(1)	16	2,1290(3)	16
					2,0743(9)	13	2,078(1)	13
5 3 0	2,085	2					2,026(4)	4
6 0 0	2,025	6						
6 1 1	1,971	13	1,97	59	1,971(1)	8	1,9744(5)	18
6 2 0	1,921	4					1,9383(9)	4
5 4 0	1,898	2			1,891(1)	5	1,8963(5)	9
5 4 1	1,875	7					1,879(2)	4
6 2 2	1,832	2			1,832(5)	10	1,8355(5)	9
4 4 4	1,753	1			1,774(1)	6		
7 1 0	1,719	20	1,72	25	1,732(1)	7	1,7349(8)	6
					1,707(1)	6		
6 4 0	1,685	2			1,6924(4)	15	1,6956(5)	8
7 2 1	1,654	2			1,639(1)	9	1,639(2)	6
6 4 2	1,623	1			1,6123(6)	6	1,6140(9)	7
					1,6034(4)	17	1,6059(5)	15
7 3 0	1,595	1			1,5803(7)	9	1,5823(4)	7
6 5 1	1,543	18	1,54	35	1,5642(6)	14	1,5656(4)	12
					1,5361(5)	5	1,5456(2)	14
8 1 1	1,496	8	1,50	13	1,5043(8)	10	1,5055(5)	5
8 2 0	1,474	2			1,484(1)	4		
6 5 3	1,452	1			1,4678(5)	9	1,4681(8)	5
6 6 0	1,433	5			1,4493(6)	9	1,4510(3)	7
7 5 2	1,376	2			1,3594(7)	2	1,357(1)	2

^(a)[1], ^(б)[163]



Слика 31. Дифрактограми: (а) *Ce-PWB* и (б) *Pr-PWB*

Стога је очигледно да су посматрани подаци за ове проучаване бронзе такође аналогни онима добијеним за *PWB* који је кристалисао као моноклинична фаза на $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ {ICDD-PDF (International Centre for Diffraction Data-Powder Diffraction File*): 50–0660 [1]} као и за *Ca-PWB* који је кристалисао на $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ [163]. Са друге стране, дифрактограми *Ce-PWB* и *Pr-PWB* се значајно разликују од њиховог литијумовог аналога, синтетисаног на $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, који јасно показује троструке или чак четвороструке пикове. На основу ових карактеристика, претходно се претпостављало да је *Li-PWB* ромбичан или трикличан, а оваква претпоставка се заснивала на подацима за *PWB* (ICDD-PDFs: 50-0661 и 50-0662 [1]). Међутим, због сличности *Li-PWB* дифрактограма са моноклиничним WO_3 (ICDD-PDF: 71-2141; $a_0=7,297\text{ \AA}$, $b_0=7,539\text{ \AA}$, $c_0=7,688\text{ \AA}$, $\beta_0=90,91^{\circ}$, и $V_0=422,88\text{ \AA}^3$ [182]), може се са разлогом претпоставити да *Li-PWB* може кристалисати на исти начин. Ове чињенице првенствено указују на то да ових пет фаза треба сматрати изоструктурним.

Имајући у виду претходну дискусију, димензије јединичних ћелија *Ce-PWB*, *Pr-PWB*, *Ca-PWB* и *Li-PWB* су израчунате у моноклиничној симетрији полазећи од почетних података за *PWB* (ICDD-PDF: 50–0660 [1]). Ови резултати су приказани у Табели 8 и Табели 9.

Различите варијације у параметрима ћелије највероватније се дешавају због варирања јонских полупречника различитих допаната. Пронађене су следеће вредности које одговарају координационом броју VIII [90]: $1,143\text{ \AA}$, $1,126\text{ \AA}$, $1,12\text{ \AA}$ и $0,92\text{ \AA}$ за Ce^{3+} , Pr^{3+} , Ca^{2+} и Li , редом. Утицај варијације ових јонских полупречника на димензије јединичних ћелија проучаван је за различите бронзе, а резултати су приказани на Сликама 32 до 39. За сваку варијацију, линеарни и полиномни коефицијенти регресије

*International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File (ICDD-PDF) представља велику библиотеку података у којој се могу пронаћи дифрактограми великог броја супстанци, укључујући и међупланарне размаке, углове дифракције, положаје дифракционих линија и њихове интензитете. XRPD техника за идентификацију чврстих узорака добијене резултате упоређује са овом библиотеком података.

су израчунати помоћу програма Microsoft Excel (R2; у даљем тексту коефицијенти-С), јер је претходно показано да је веома користан додатни алат за добијање различитих корелационих параметара [183]. Као што се може видети са Сlike 32, са повећањем јонског радијуса допанта, оса a_0 , угао β_0 и запремина V_0 се повећавају, док се осе b_0 и c_0 смањују. Тачније, релативно добри полиномни коефицијенти (С1) могу се повезати са параметрима a_0 , c_0 , β_0 и V_0 (0,510; 0,556; 0,662 и 0,702; редом), док оса b_0 показује веома лошу корелацију (0,182). Овде би се прелиминарно могло претпоставити да би нешто лошије корелације могле бити због чињенице да Ce^{3+} и Pr^{3+} припадају истој групи елемената ретких земаља, док Ca^{2+} и Li^+ припадају групи земноалкалних и алкалних метала и имају различиту електронегативност.

Табела 7. Измерени међуплосни размаци ($d_{\text{изм.}}$, у Å) и интензитети ($I_{\text{лосм.}}$, у %) од Ce-PWB и Pr-PWB, у поређењу са PWB, Ca-PWB и Li-PWB

PWB ^(a)		Ce-PWB		Pr-PWB		Ca-PWB		Li-PWB		
h k l	$d_{\text{изм.}}$	$I_{\text{изм.}}$	$d_{\text{изм.}}$	$I_{\text{изм.}}$	$d_{\text{изм.}}$	$I_{\text{изм.}}$	$d_{\text{изм.}}$	$I_{\text{изм.}}$	$d_{\text{изм.}}$	$d_{\text{изм.}}$
0 0 2	3,840	41					3,810(2)	33	3,840	100
0 2 0	3,749	100	3,743(2)	100	3,749(2)	100	3,726(2)	100	3,575	81
2 0 0									3,653	85
– 1 2 0	3,337	1							3,344	15
– 1 1 2	3,108	6	3,099(6)	10						
1 1 2	3,083	5			3,092(2)	7	3,091(6)	13	3,099	15
0 2 2									2,687	29
– 2 0 2	2,677	40	2,663(1)	68	2,6632(8)	62	2,6567(9)	64		
2 0 2	2,637	26								
– 2 2 0									2,620	42
1 2 2									2,532	5
2 2 2									2,166	10
– 2 2 2	2,173	14	2,173(2)	17	2,178(1)	16	2,1687(6)	12		
– 3 2 0									2,045	2
2 1 3	2,006	2			2,001(4)	2	1,992(4)	3		
1 3 2									2,018	2
3 1 2									1,987	5
0 0 4	1,922	3							1,921	7
0 4 0									1,880	8
– 1 0 4	1,866	11	1,8774(4)	9	1,869(2)	9				
0 1 4	1,861	10					1,8583(7)	18		
0 4 1									1,825	18
3 2 2									1,806	10
– 1 1 4	1,810	4			1,803(3)	5	1,793(2)	12		
0 2 4	1,712	6							1,710	9
– 3 3 1	1,708	6								
0 4 2									1,691	7
– 2 4 0									1,672	9
1 4 2									1,646	16
2 3 3	1,603	1								
– 2 2 4	1,555	3								
2 4 2	1,530	9	1,534(1)	14	1,5360(8)	11	1,5279(9)	18	1,534	5
4 2 2									1,512	5
4 0 3									1,490	8
– 1 4 3	1,487	3			1,484(2)	4	1,484(3)	7		
3 4 2									1,389	2
			1,330(3)	4	1,332(2)	3	1,325(2)	6		
			1,253	7	1,253(1)	5	1,249(1)	14		

^(a)[1] ^(b)[163]

Табела 8. Израчунате димензије јединичних ћелија за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB у поређењу са PWB

	PWB ^(a)	Ce-PWB	Pr-PWB	Ca-PWB	Li-PWB
a_0 (Å)	7,325(6) ^(b)	7,45(1)	7,33(4)	7,442(4)	7,309(4)
b_0 (Å)	7,516(9)	7,518(5)	7,53(1)	7,497(7)	7,521(2)
c_0 (Å)	7,686(9)	7,630(5)	7,68(1)	7,646(3)	7,682(3)
β_0 (°)	90,79(5)	90,12(8)	90,9(2)	90,38(4)	89,84(6)
V_0 (Å ³)	423,1(9)	427,1(6)	424(2)	426,6(3)	422,3(3)

^(a)[1], ^(b)Бројеви у загради представљају процењене стандардне девијације и односе се на последњу значајну цифру

Друга опција која би се могла размотрити је да је празеодијум присутан као Pr⁴⁺ (0,96 Å за координациони број VIII [90]). У том случају су добијени одлични коефицијенти (C2; Слика 38) за a_0 , c_0 , β_0 и V_0 параметре (0,998; 0,992; 0,910 и 0,992; редом). Слично, много боље вредности су такође добијене за b_0 осу (0,416).

Осим тога, размотрили смо још две додатне могућности. Наиме, трећа опција која је узета у обзир је да Ce³⁺, Pr³⁺, Ca²⁺ и Li⁺ сви имају координациони број VI уместо VIII [90], са одговарајућим јонским радијусима: 1,01Å, 0,99Å, 1,00Å и 0,76Å за Ce³⁺, Pr³⁺, Ca²⁺ и Li⁺, редом. Добијени коефицијенти (C3; Слика 37) су такође одлични и значајно бољи од оних за координациони број VIII (C1), при чему имају следеће вредности за a_0 , c_0 , β_0 и V_0 параметре: 0,879; 0,966; 0,976 и 0,946; редом. Насупрот томе, оса b_0 овде такође показује веома слабу корелацију (0,155).

Последња и четврта опција која је разматрана је да је празеодијум четворовалентан и са координационим бројем VI за сва четири допанта (Pr⁴⁺ има јонски радијус од 0,85Å за координациони број VI [90]). Добијени коефицијенти (C4; Слика 38) су најбољи међу све четири проучаване опције (тј. C1-C4), што указује на теоретски највероватније решење. Ови коефицијенти су следећи: 1,000 (оса a_0); 0,518 (оса b_0); 0,966 (оса c_0); 0,989 (угао β_0) и 0,997 (запремина V_0).

Из горе наведених резултата и изнетих претпоставки (од Сlike 32 до Сlike 38), може се закључити да су церијум и празеодијум скоро сигурно ушли у PWB структуру са координационим бројем VI, односно у октаедарској позицији. Међутим, упркос томе постоји реална могућност да је празеодијум у овом случају окарактерисан као Pr⁴⁺, као што је то у неким другим познатим материјалима [184,185], о чему можемо само да спекулишемо без неких других поузданих доказа. Тренутно постоји само хипотетичка опција да је празеодијум оксидовао из неких разлога из полазног Pr³⁺ материјала у Pr⁴⁺ током процеса чврсто-чврстих трансформација Keggin-ових анјона и формирања Pr-PWB бронзе. Са друге стране постоји још једна хипотетичка могућност да је празеодијум остао као Pr³⁺, али да су други јони мање или више променили своје валенце, попут кисеоника [186] или волфрама (тј. формирање хетерополи плавог [188]). Таква модификација у расподели наелектрисања би могла да има исти ефекат на трансформацију структуре Pr-PWB бронзе, као што је претходно претпостављено за Pr⁴⁺ опцију. Ипак, улазак празеодијума у PWB структуру је несумњиво утицао на контракцију запремине његове јединичне ћелије (V_0 ; Табела 8), слично као Li-PWB, али другачије од аналога Ca-PWB и Ce-PWB.

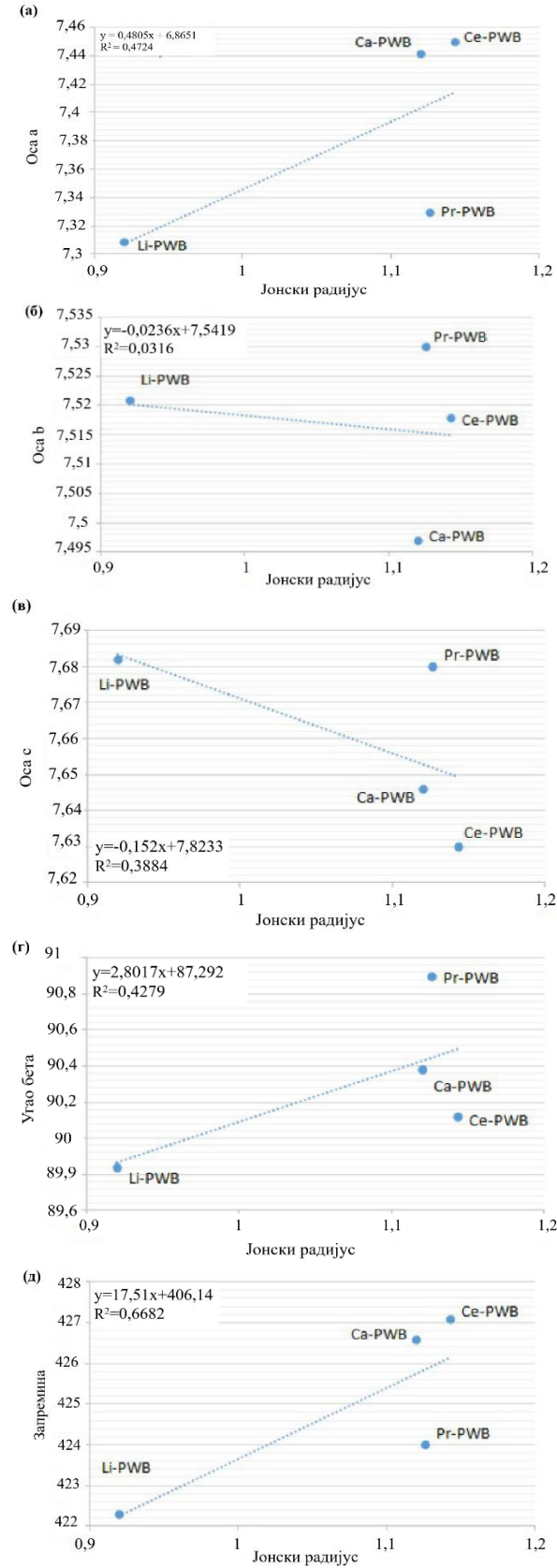
Најзад, иако су одређивања кристалне структуре била изван оквира ове докторске дисертације, различите израчунате димензије јединичних ћелија између PWB, Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB (Табела 8) и њихово мање-више међусобно различито повећање-смањење понашање (од Сlike 32 до Сlike 39), такође, могу бити довољан доказ различитог нагињања њихових WO₆ октаедара и PO₄ тетраедара. Овакво нагињање је очигледно узроковано различитим уметнутим катјонима у структуру PWB, што доводи до њихових различитих полиедарских изобличења, фактора заузетости места, дужина

веза, углова итд. што је потврђено и у студијама неких других материјала [186,188-190]. На основу највећих процењених стандардних девијација међу проучаваним бронзама (Табела 8), Pr-PWB треба сматрати најнеуређенијим.

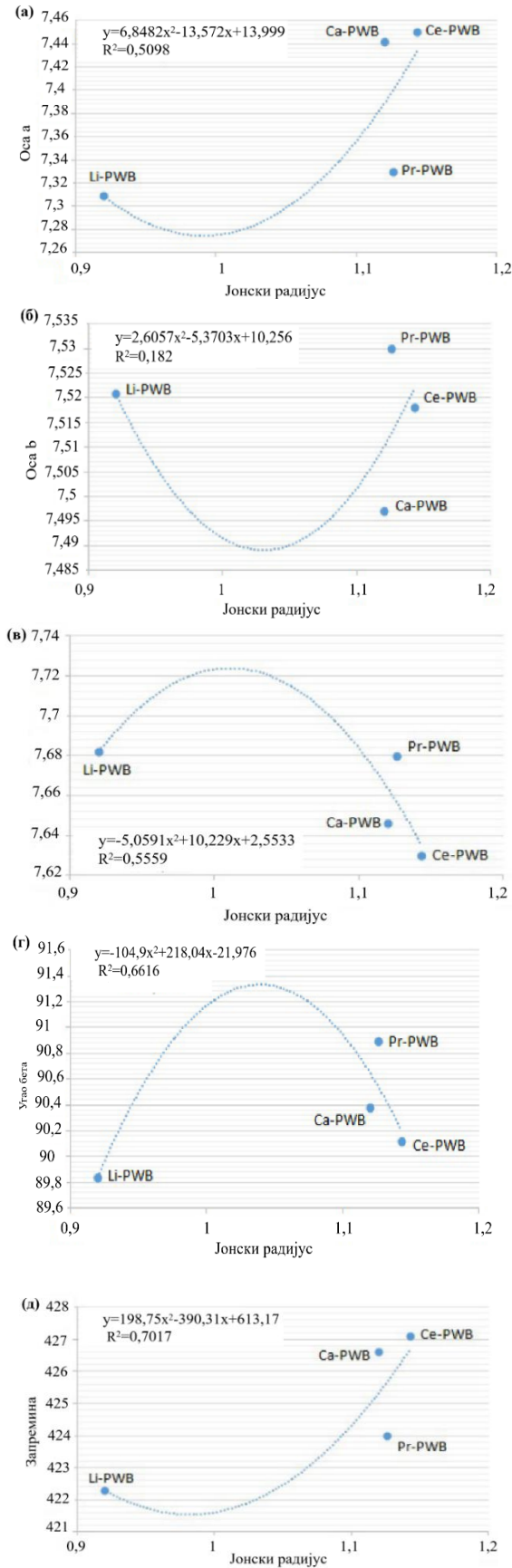
Табела 9. Израчунати међуплосни размаци ($d_{\text{изр.}}$, у Å) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB, Pr-PWB и Li-PWB у поређењу

	PWB ^(a)	Ce-PWB	Pr-PWB	Ca-PWB	Li-PWB
h k l	$d_{\text{изр.}}$	$d_{\text{изр.}}$	$d_{\text{изр.}}$	$d_{\text{изр.}}$	$d_{\text{изр.}}$
0 0 2	3,843			3,823	3,841
0 2 0	3,758	3,759	3,764		3,761
2 0 0				3,721	3,655
– 1 2 0	3,344				3,344
– 1 1 2	3,114	3,096			
1 1 2	3,086		3,083	3,090	3,101
0 2 2					2,687
– 2 0 2	2,669	2,667	2,672		
2 0 2				2,658	
– 2 2 0	2,633				2,621
1 2 2					2,524
– 2 2 2	2,176	2,179	2,179		
2 2 2				2,168	2,167
– 3 2 0					2,045
1 3 2					2,019
2 1 3	2,010		2,007		
3 2 1				1,994	
3 1 2					1,987
0 0 4	1,921				1,921
0 4 0					1,880
4 0 0				1,861	
– 1 0 4	1,865		1,864		
0 1 4	1,862				
0 4 1					
3 2 2					1,826
– 1 1 4	1,810	1,810	1,810		1,807
1 1 4				1,795	
0 2 4	1,810				1,710
– 2 0 4	1,711				
– 3 3 1	1,708				
2 0 4	1,692				
0 4 2					1,689
– 2 4 0		1,678	1,674		1,672
4 0 2				1,669	
– 2 1 4	1,668				
1 4 2					1,646
2 3 3	1,603				
– 2 2 4	1,557				
0 0 5			1,536	1,529	
2 4 2	1,530	1,535			1,534
4 2 2					1,512
1 3 4				1,486	
4 0 3					1,489
– 1 4 3	1,486	1,488	1,448		1,389
3 4 2					
– 2 2 5			1,332		
4 0 4		1,332			
– 2 2 5				1,326	
– 1 0 6			1,254		
– 4 4 2				1,250	
0 6 0		1,254			

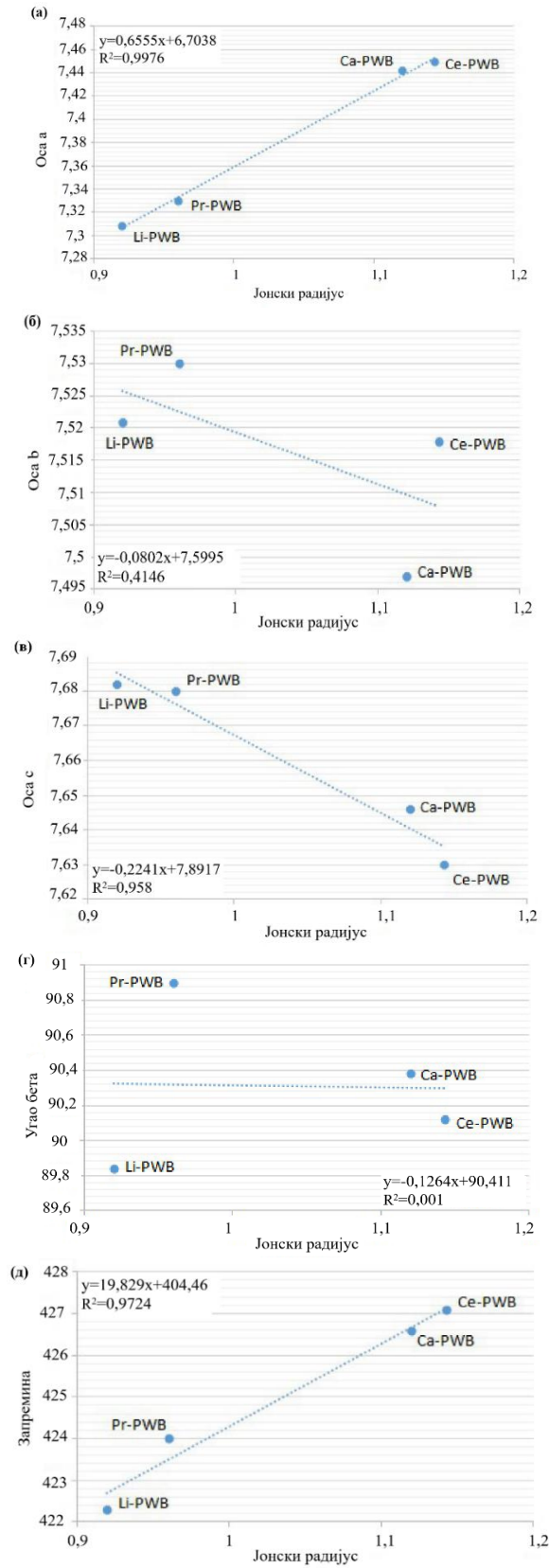
(a)[1]



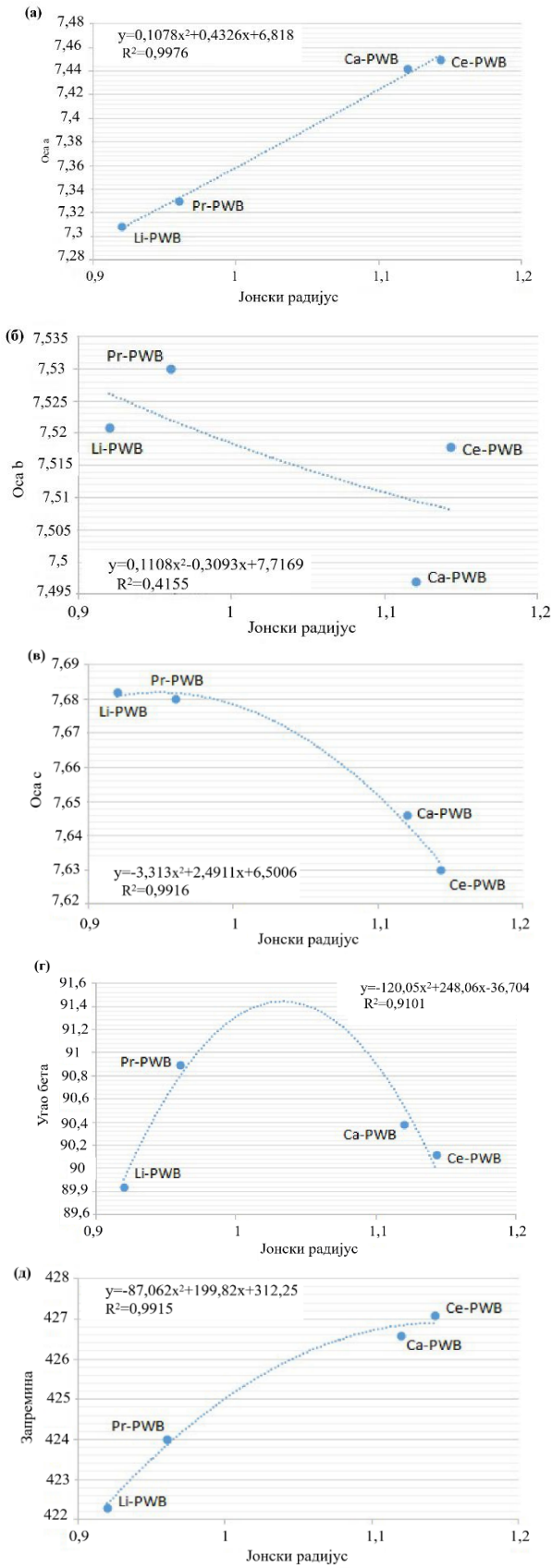
Слика 32. Линеарне варијације (C1) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (а) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)



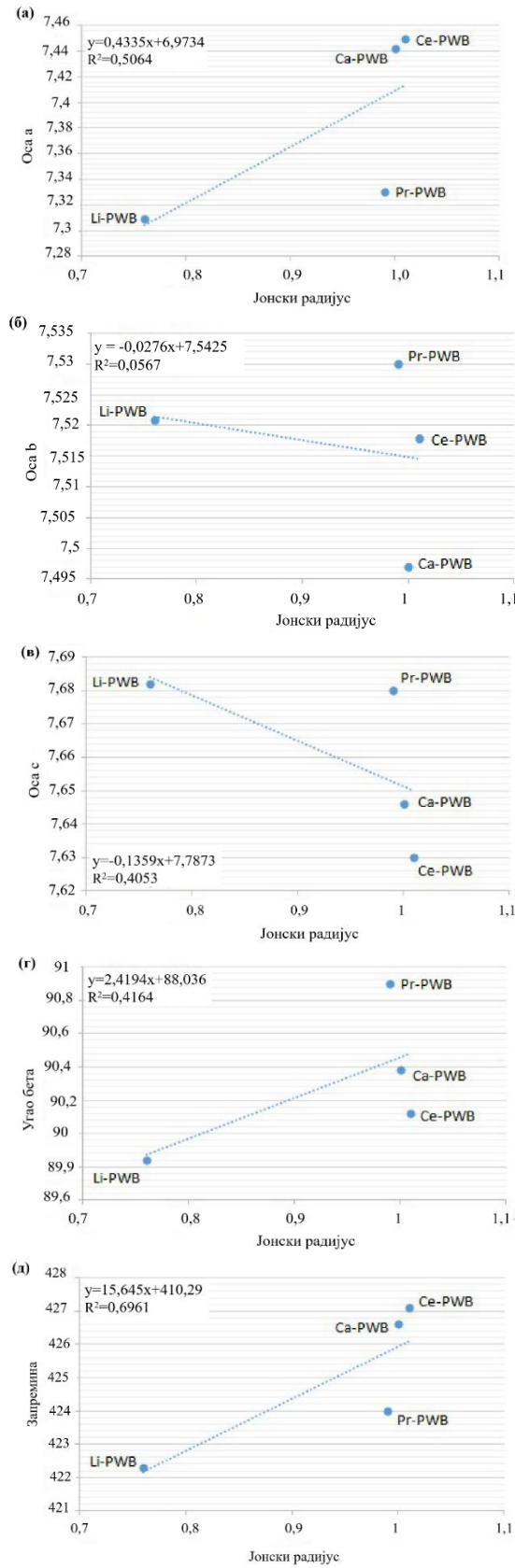
Слика 33. Полиномне варијације (CI) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (а) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)



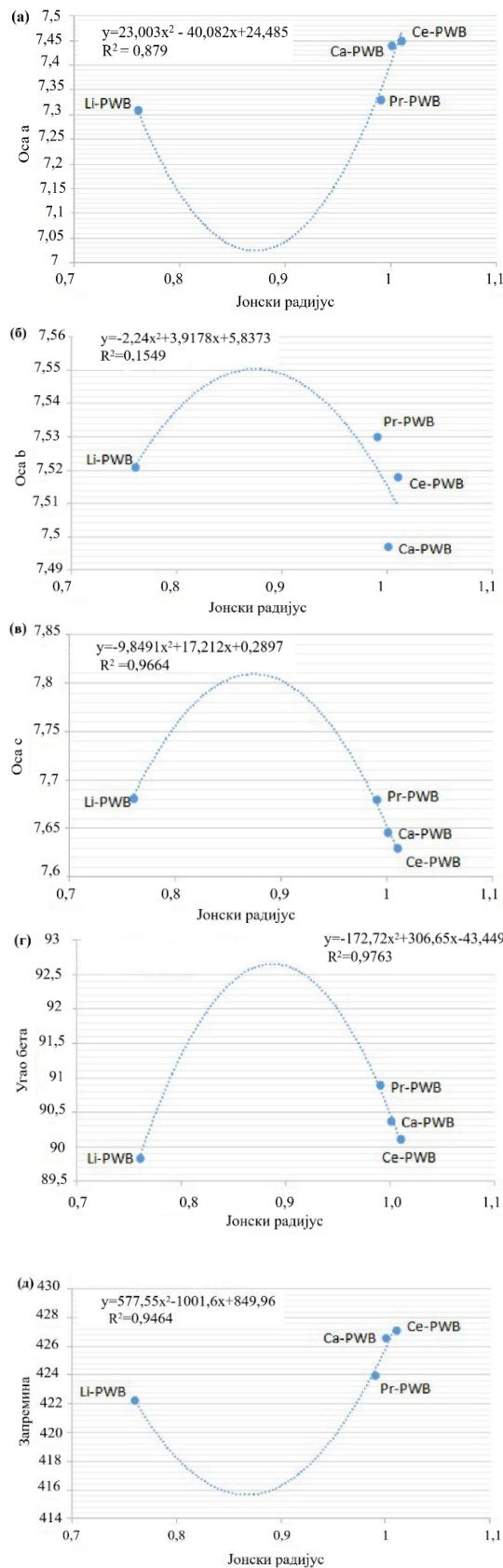
Слика 34. Линеарне варијације (C2) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (а) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)



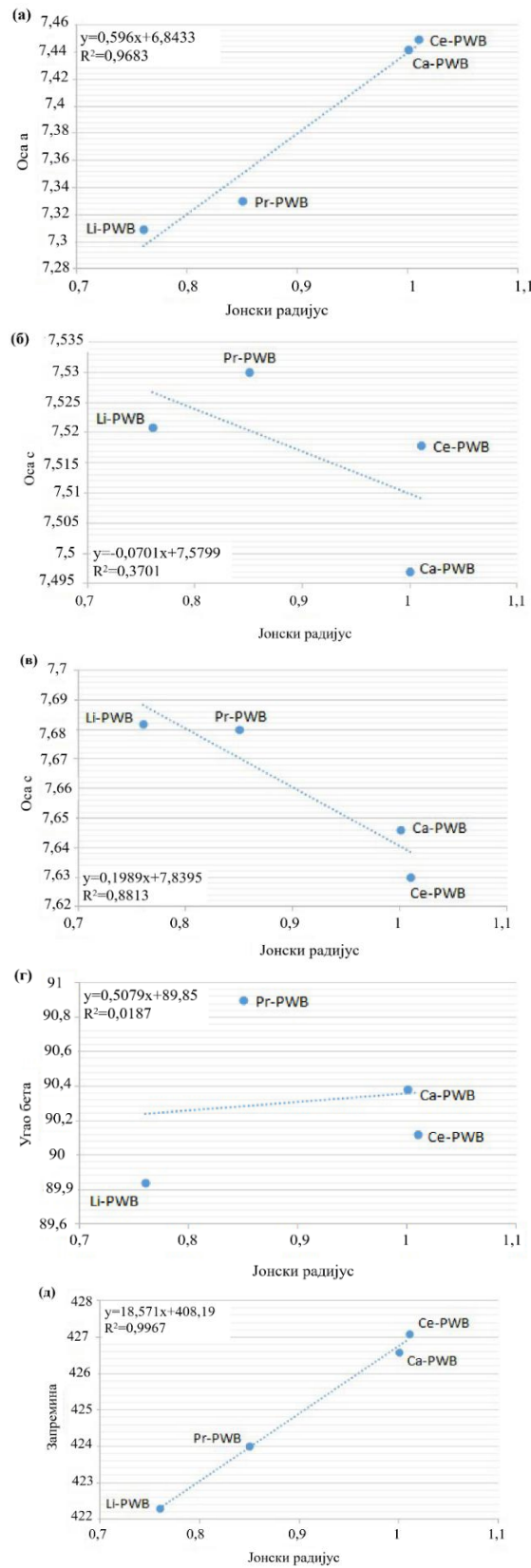
Слика 35. Полиномне варијације (C2) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (а) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)



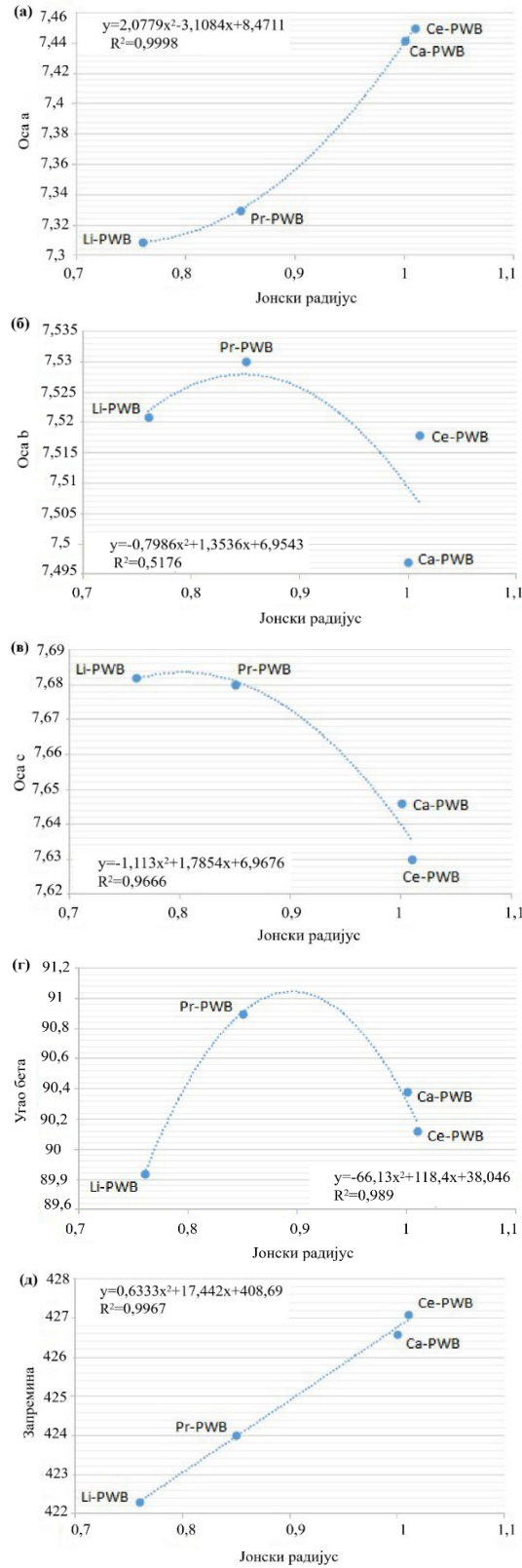
Слика 36. Линеарне варијације ($C3$) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (а) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)



Слика 37. Полиномне варијације (C3) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (а) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)



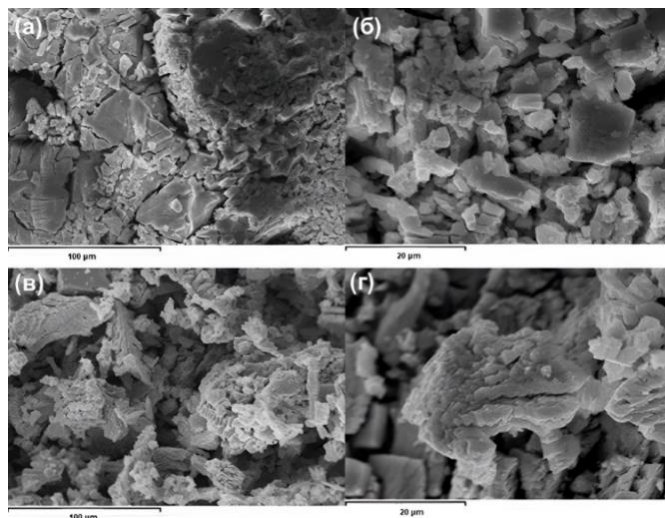
Слика 38. Линеарне варијације (C_4) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (а) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)



Слика 39. Полиномне варијације (C4) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (а) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)

3.2.4. Скенирајућа електронска микроскопија – SEM узорка Ca-PWA и Ca-PWB

Као што је приказано на Слици 40, морфологија и микроструктура производа Ca-PWA (Слика 40: (а-б)) и Ca-PWB (Слика 40: (в-г)) су посматрани помоћу SEM слика (Прилог 4), засебно. Процес пуцања у кристалима Ca-PWA пратио је појаву мањих кристала просечне величине од неколико микрометара ($\sim 2 \mu\text{m}$). Што се тиче Ca-PWB узорка, SEM слика је показала већу микрометарску величину ($\sim 20 \mu\text{m}$) због агломерације кристала [191-194].

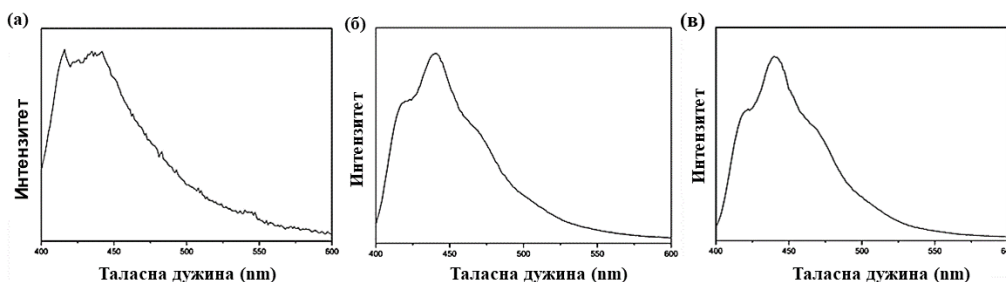


Слика 40. SEM слика: (а-б) Ca-PWA, (в-г) Ca-PWB

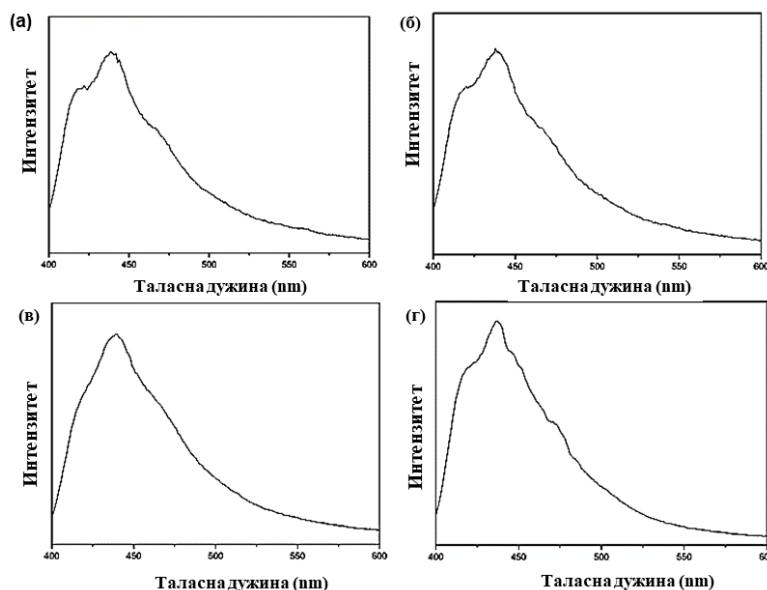
3.2.5. Луминисцентне особине узорка PWA, PWB, Ce-PWA, Ce-PWB, Pr-PWA и Pr-PWB

За испитивање луминисцентних особина узорка 6-PWA, PWB, Ce-PWA, Ce-PWB, Pr-PWA и Pr-PWB коришћена је фотолуминисценција као најпогоднија врста луминисценције (Прилог 5).

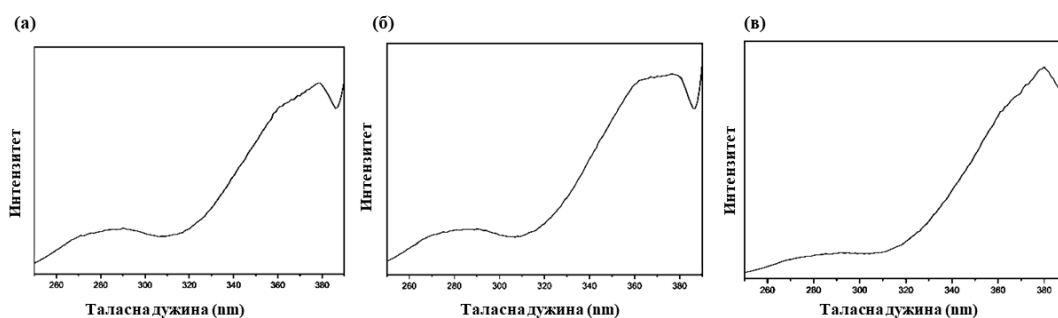
Испитане су фотолуминисцентне особине узорка 6-PWA, PWB, Ce-PWA, Ce-PWB, Pr-PWA и Pr-PWB, при чему су само PWA и PWB матрикс показали луминисценцију, док допанти Ce^{3+} и Pr^{3+} нису имали значајан утицај на промену емисионог спектра са карактеристичном емисијом за ова два јона (Слика 41 и Слика 42). Приликом екситације (Слика 43) у једном од два $\text{W}=\text{O}$ опсега преноса наелектрисања, није примећена емисија Ce^{3+} и Pr^{3+} , што може бити због ниског процента допирања јона лантаноида или због чињенице да јони нису били уграђени у PWA и PWB матриксе, те на тај начин није било могуће побудити јоне лантаноида. Разлог зашто је узорке Ce-PWA могуће побуђивати на две различите таласне дужине у поређењу са узорком Pr-PWA је електронска структура Ce^{3+} јона који има само 1 f електрон у својој структури. Због овакве електронске структуре f електрон који се при екситацији налази у Ce^{3+} побуђује се не у једном од $f-f$ прелаза, већ у $5d$ орбитали. То је разлог зашто је лакше побудити Ce^{3+} у поређењу са Pr^{3+} који има 2 f електрона и самим тим није побуђен првим емисионим опсегом.



Слика 41. Емисиони спектри за: (а) PWB; (б) Ce-PWB; (в) Pr-PWB побуђени на 376 nm на собној температури



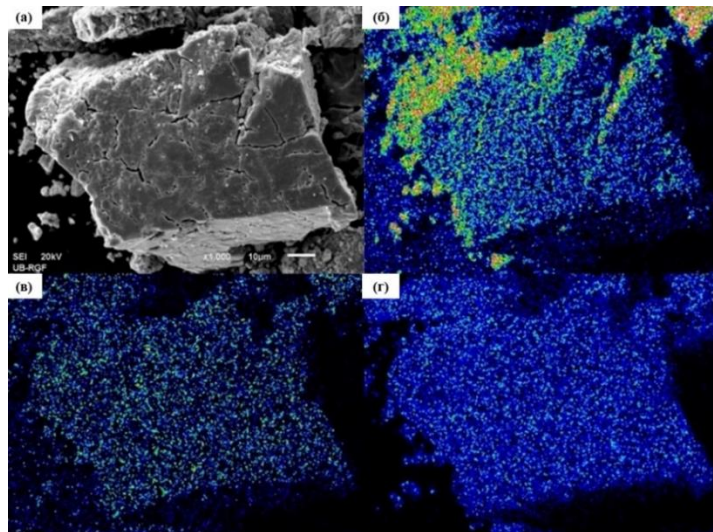
Слика 42. Емисиони спектри за: (а) PWA и (б) Ce-PWA побуђени на 320 nm; (в) Ce-PWA и (г) Pr-PWA под ексцитацијом на 376 nm на собној температури



Слика 43. Ексцитациони спектри: (а) PWB; (б) Ce-PWB; (в) Pr-PWB праћени на максимуму емисионог пика на отприлике 430 nm на собној температури

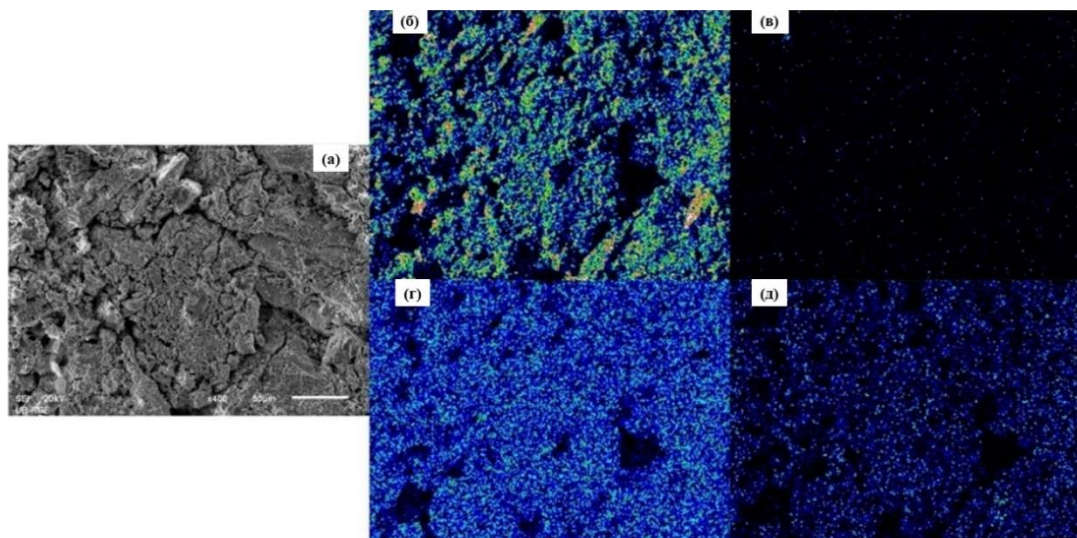
Урађена су и SEM-EDX мерења узорка Ce-PWA, Ce-PWB, Pr-PWA, Pr-PWB, при чему сви имају сличан проценат допаната (око 5%). SEM-EDX мапирање је показало да су јони лантаноида на површини PWA и PWB матрикса (представљено на Сликама 45-49 и Табелама 10-14). Овај резултат може бити последица другачијег синтетичког пута прекурсора PWA и PWB, који се синтетишу на нешто другачији начин у поређењу са монокристалом Keggin-овог типа полиоксометалата. Ово може утицати на поликристалну структуру, доводећи до различите координације јона лантаноида и истовремено до померања појаса преноса наелектрисања. Сам матрикс показује

луминисценцију са широким емисионим опсегом у распону од 400 до 500 nm. Сличност емисионог појаса матрикса са емисијом Ce^{3+} чини тешким закључивање да ли постоји сензибилизација Ce^{3+} јона или не. Такође, матрица допирана са Pr^{3+} није показала карактеристичне емисионе пикове Pr^{3+} . Динамика распадања матрикса и матрикса допираних јонима лантаноида није показала никакву разлику, што опет указује на то да нема преноса енергије из матрикса ка Ce^{3+} или Pr^{3+} јонима.



Слика 44. SEM са EDX мапирањем слика PWA: (а) SEM слика, (б) EDX мапа кисеоника, (в) EDX мапа фосфора и (г) EDX мапа волфрама. Мапа интензитета иде од тамноплаве до црвене за највећи интензитет детектованих врста

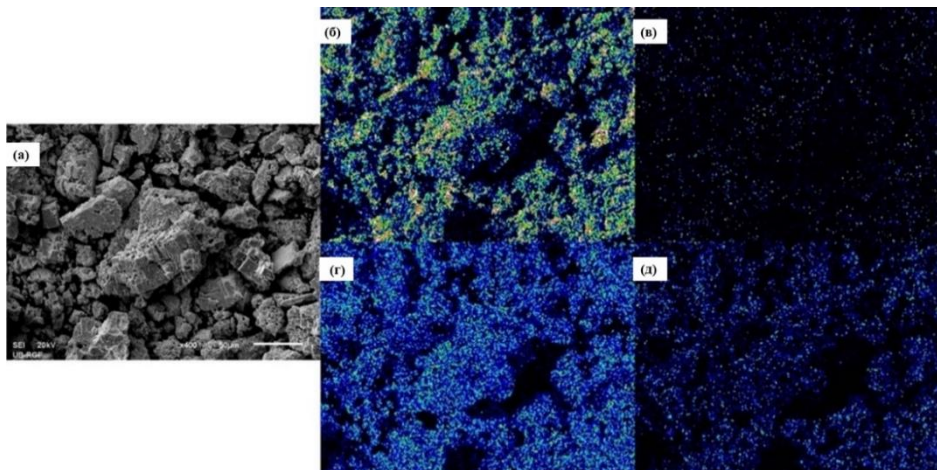
Табела 10. EDX у масеним процентима (Wt%) за PWA	
Елемент	Wt%
O	16,5
P	4,5
W	79



Слика 45. SEM са EDX мапирањем слика Ce-PWA: (а) SEM слика, (б) EDX мапа кисеоника, (в) EDX мапа фосфора, (г) EDX мапа волфрама и (д) EDX мапа церијума. Мапа интензитета иде од тамноплаве до црвене за највећи интензитет детектованих врста

Табела 11. EDX у масеним процентима (Wt%) за Ce-PWA

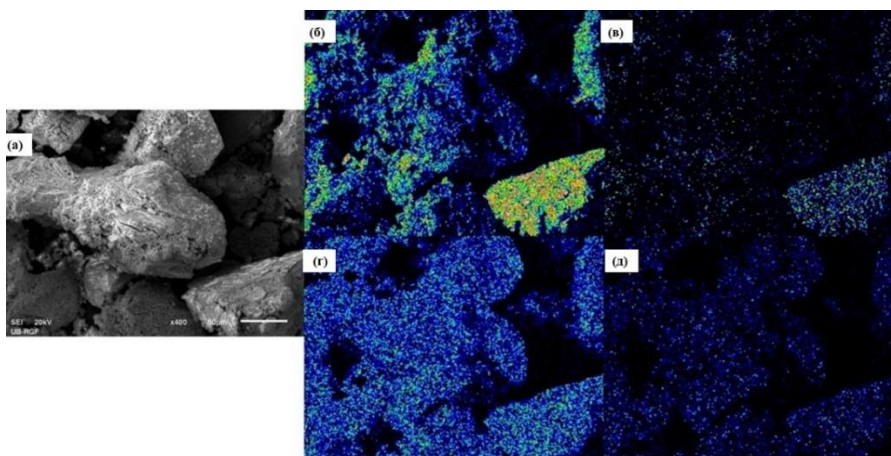
Елемент	Wt%
O	16,5
P	2,7
W	76,3
Ce	4,5



Слика 46. SEM са EDX мапирањем слика Ce-PWB: (а) SEM слика, (б) EDX мапа кисеоника, (в) EDX мапа фосфора, (г) EDX мапа волфрама и (д) EDX мапа церијума. Мапа интензитета иде од тамноплаве до црвене за највећи интензитет детектованих врста

Табела 12. EDX у масеним процентима (Wt%) за Ce-PWB

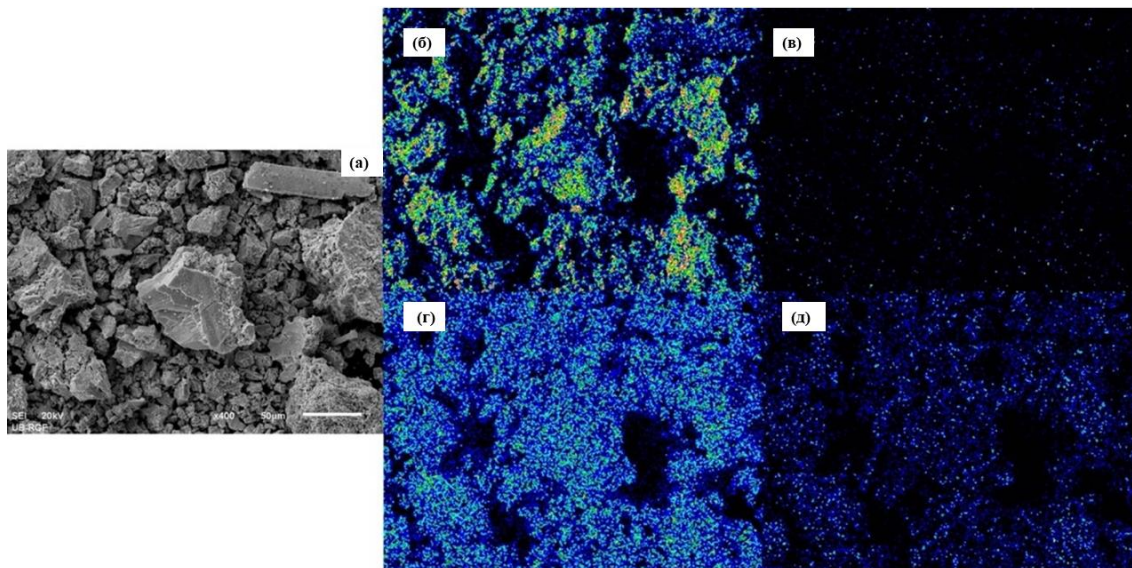
Елемент	Wt%
O	16,5
P	3
W	75
Ce	5,5



Слика 47. SEM са EDX мапирањем слика Pr-PWA: (а) SEM слика, (б) EDX мапа кисеоника, (в) EDX мапа фосфора, (г) EDX мапа волфрама и (д) EDX мапа празеодијума. Мапа интензитета иде од тамноплаве до црвене за највећи интензитет детектованих врста

Табела 13. EDX у масеним процентима (Wt%) за Pr-PWA

Елемент	Wt%
O	22,1
P	2,2
W	70,3
Pr	4,5



Слика 48. SEM са EDX мапирањем слика Pr-PWB: (а) SEM слика, (б) EDX мапа кисеоника, (в) EDX мапа фосфора, (г) EDX мапа волфрама и (д) EDX мапа празеодијума. Мапа интензитета иде од тамноплаве до црвене за највећи интензитет детектованих врста

Табела 14. EDX у масеним процентима (Wt%) за Pr-PWB

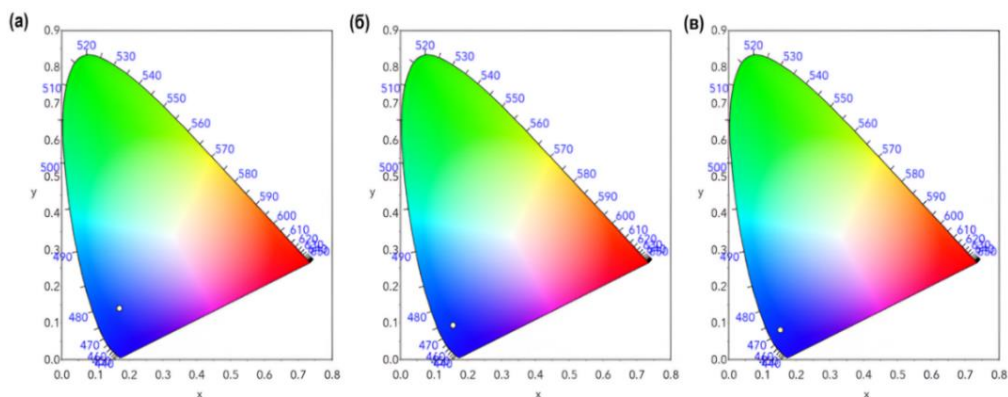
Елемент	Wt%
O	16,4
P	2,7
W	76,4
Pr	4,5

Резултати мерења времена живота луминисценције чистих матрикса и допираних узорака су приказани у Табели 15 и на Слици 42.

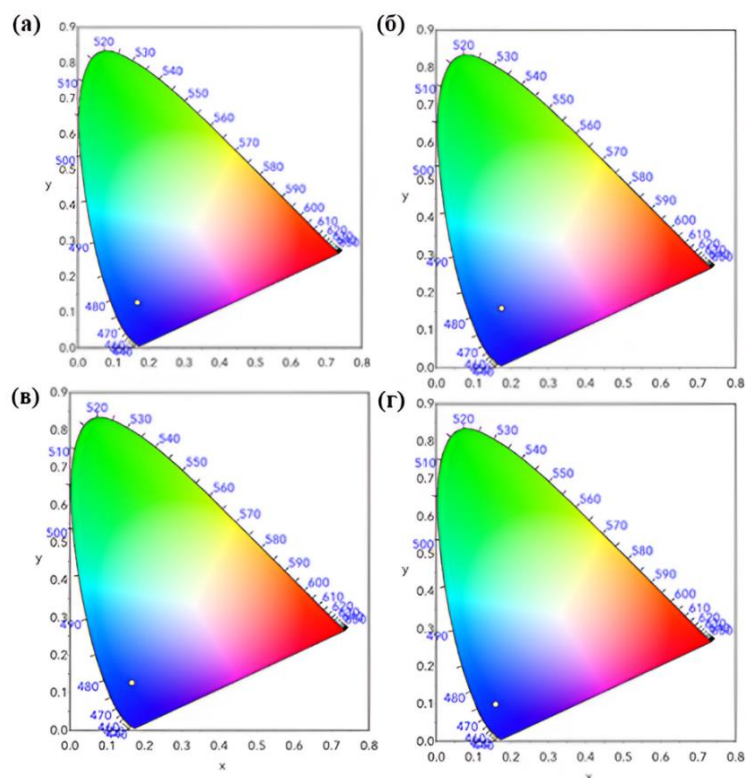
Табела 15. Времена живота чистих матрикса и допираних узорака бронзи, τ_1 (μs)

Узорак	τ_1 (μs)	R^2
PWA	2,91	0,9938
Ce-PWA ексц. 320 nm	2,20	0,9845
Ce-PWA ексц. 376 nm	1,69	0,9862
Pr-PWA	3,29	0,9834
PWB	2,66	0,9860
Ce-PWB	2,01	0,9850
Pr-PWB	2,70	0,9842

СИЕ дијаграми хроматичности* показују да сви узорци емитују у дубоко плавом региону што овим материјалима даје потенцијалну употребу као извор плавог зрачења за диоде које емитују бело светло, што је приказано на Сликама 49 и 50, док су СИЕ координате дате у опису Сликe 50.



Слика 49. СИЕ дијаграми хроматичности за: (а) PWB; (б) Ce-PWB; (в) Pr-PWB побуђени на 376 nm



Слика 50. СИЕ дијаграми хроматичности за: (а) PWA ($x = 0,167$, $y = 0,127$) и (б) Ce-PWA ($x = 1,175$, $y = 0,158$) побуђени на 320 nm; (в) Ce-PWA ($x = 0,165$, $y = 0,125$) и (г) Pr-PWA ($x = 0,158$, $y = 0,099$) побуђени на 376 nm

*СИЕ (скраћено од француске речи Commission Internationale de l'Éclairage-Интернационална комисија за осветљење је дефинисала стандардне функције боје са три броја, који се називају тристимулусне вредности. Две координате хроматичности изведене из тих вредности се приказују у дводиманзионалном дијаграму, који се назива дијаграм хроматичности. Овај дијаграм се често назива СИЕ дијаграм хроматичности и обухвата све спектралне боје унутар једног подручја које је у облику потковице.

3.3. Утицаји недопираних и допираних фосфат-волфрамових бронзи на динамику BR реакције

Како су фосфат-волфрамове бронзе, добијене на претходно описани начин (термичким третманом 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине и њених соли) до сада недовољно испитане, у овој докторској дисертацији је одабран иновативан начин њихове анализе, *Briggs-Rauscher* (BR) реакција. Помоћу ње се може вршити испитивање структуре, понашања и особина ових бронзи, као и њихова идентификација.

Различите масе синтетисаних бронзи, недопираних фосфат-волфрамових бронзи (PWB), фосфат-волфрамових бронзи допираних катјонима I и II групе ПСЕ (Li-PWB и Ca-PWB) и фосфат-волфрамових бронзи допираних тровалентним катјонима ретких земаља (Ce-PWB и Pr-PWB), додаване су у BR осцилаторну реакцију. Испитиван је њихов утицај на динамику осцилаторне BR реакције, односно на основне параметре BR система као што су дужина осцилограма, број осцилација и величина амплитуде. Конструисани су дијаграми зависности потенцијала одговарајуће радне електроде од дужине осцилаторног периода (времена осциловања BR система), који се називају осцилограмима. Најпре се, пре додатка различитих маса сваке од наведених бронзи, снимају основни BR осцилограмима. Под основним BR осцилограмом подразумева се осцилограм снимљен у BR раствору, без додатка анализата који чине раствори одговарајућих концентрација малонске киселине, манган(II)-сулфата, перхлорне киселине, калијум-јодата и водоник-пероксида, који се у реакциону посуду додају наведеним редоследом, при чему се за тренутак започињања BR реакције узима додаток водоник-пероксида. Затим су снимани појединачни осцилограмима у присуству различитих маса сваке од синтетисаних фосфат-волфрамових бронзи (PWB, Li-PWB, Ca-PWB, Ce-PWB, Pr-PWB) и конструисани осцилограмима за сваку од наведених бронзи. Поред тога, конструисани су и калибрациони дијаграми зависности дужине осцилаторног периода (времена осциловања BR система) од додате масе бронзе.

3.3.1. Утицај недопираних фосфат-волфрамових бронзи (PWB) на динамику BR реакције

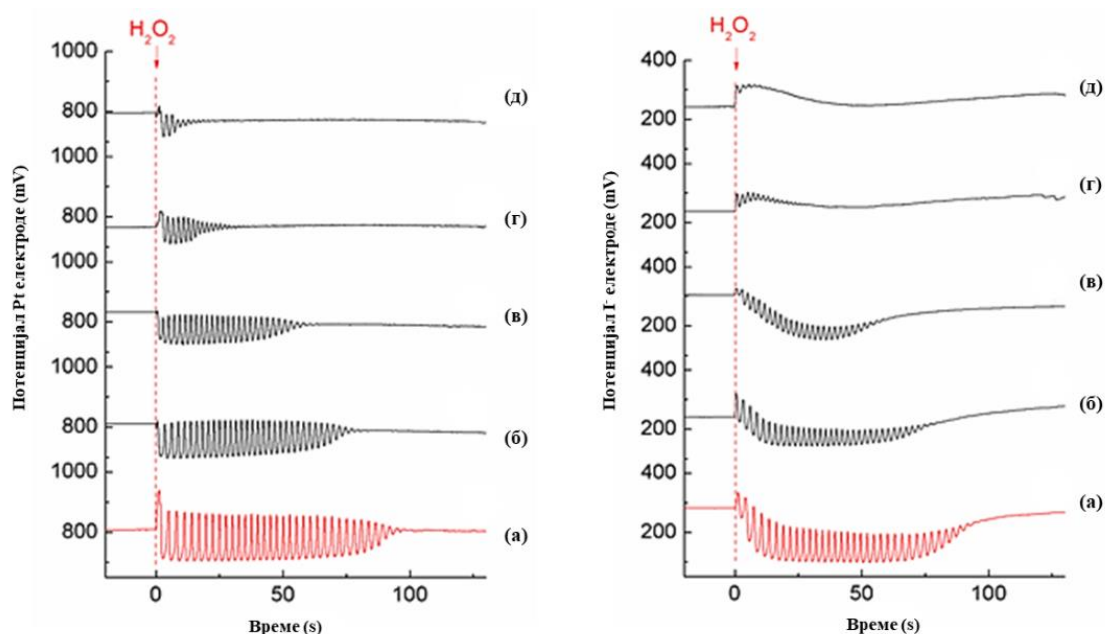
Додатак фосфат-волфрамових бронзи (PWB) и утицај различитих маса (0,0109 g, 0,0212 g, 0,0504 g и 0,0722 g) ове бронзе на динамику BR система, као и основни осцилограм без додатка PWB, приказан је на Слици 51.

Лево су представљени осцилограмима који приказују утицај PWB на динамику BR реакције, добијени коришћењем Pt електроде као радне, а десно идентична мерења добијена коришћењем јодидне електроде као радне. Упоредивањем са основним BR осцилограмом (осцилограм добијен без додатка бронзе), уочава се да повећање масе PWB доводи до значајног смањења времена осциловања BR реакције, али и амплитуде осциловања. Наиме, утицај PWB на динамику BR реакције се огледа у смањењу дужине осцилаторног периода* реакције.

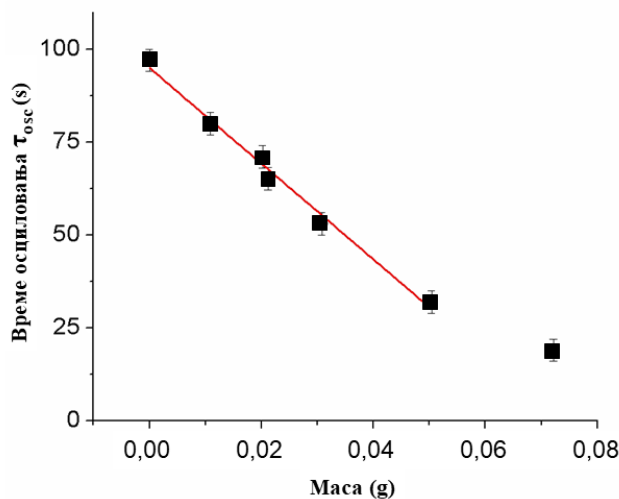
Време осциловања у функцији додате масе PWB приказано је на Слици 52. Добијена зависност времена осциловања BR система у функцији масе PWB прати кинетику засићења и уочљиво је да додаток од 0,07 g PWB улази у сатурацију. Међутим, резултати такође указују да се добија линеарна зависност до 0,05 g PWB. Линеарна

*Осцилаторни период или време осциловања (τ_{osc}) је време од момента додатка водоник-пероксида до појаве последње видљиве осцилације.

зависност дужине осцилаторног периода од додате масе PWB може се користити и као калибрациони дијаграм (Слика 52).



Слика 51. BR осцилограми добијени Pt електродом (слика лево), осцилограми добијени јодидном јон-селективном електродом (слика десно). Основни BR осцилограм без додатка бронзе (а) обојен црвено и осцилограми добијени додатком фосфат-волфрамове бронзе (PWB) (б) 0,0109 g, (в) 0,0212 g, (г) 0,0504 g, (д) 0,0722 g (у црној боји)



Слика 52. Време осциловања BR система у функцији масе PWB

Наиме, непозната маса фосфат-волфрамове бронзе се може одредити на основу дужине BR осцилаторног периода коришћењем експериментално добијене једначине (38):

$$\tau_{osc} = -1289 \times m_{PWB} + 95 \quad (38)$$

На основу једначине 38, из нагиба калибрационе праве, a и израчунате стандардне девијације резидуала регресионе праве, σ ($\sigma = 2,3535$), израчуната је граница детекције (Limit Of Detection-LOD) за PWB, по следећој формули:

$$LOD = 3,3 \times \frac{\sigma}{a}$$

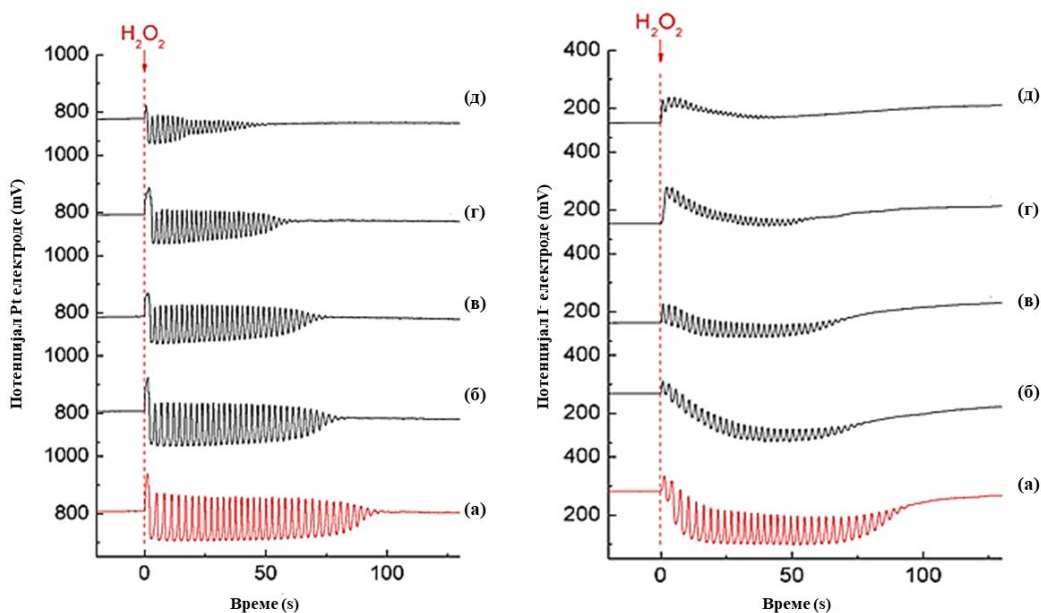
$$LOD = 3,3 \times \frac{2,3535}{|-1289|} = 0,0060 \text{ g}$$

као и граница квантификације (Limit Of Quantification-LOQ), по формули:

$$LOQ = 10 \times \frac{2,3535}{|-1289|} = 0,0183 \text{ g.}$$

3.3.2. Утицај литијумом допиране фосфат-волфрамове бронзе (Li-PWB) на динамику осцилаторне BR реакције

Додатак литијумом допиране фосфат-волфрамове бронзе (Li-PWB) и утицај различитих маса (0,0122 g, 0,0208 g, 0,0325 g и 0,0528 g) ове бронзе на динамику BR система, као и основни осцилограм без додатка Li-PWB, приказан је на Слици 53.



Слика 53. BR осцилограми добијени Pt електродом (слика лево), осцилограми добијени јодидном јон-селективном електродом (слика десно). Основни BR осцилограм без додатка бронзе (а) обојен црвено и осцилограми добијени додатком литијумом допиране фосфат-волфрамове бронзе (Li-PWB) (б) 0,0122g, (в) 0,0208 g, (г) 0,0325 g, (д) 0,0528 g (у црној боји)

На Слици 53 лево су приказани осцилограми који приказују утицај Li-PWB на динамику BR реакције, добијени коришћењем Pt електроде као радне, а десно истовремена мерења добијена коришћењем јодидне електроде као радне. Са Сlike 53 се уочава да повећање масе Li-PWB доводи до смањења времена осциловања BR реакције,

као и амплитуде осцилација. Зависност времена осциловања (τ_{osc}) од масе Li-PWB приказана је на Слици 54. Време осциловања је линеарна функција масе додате литијумом допирани фосфат-волфрамове бронзе, која не улази у сатурацију ни после 0,08 g додате бронзе. Добијена линеарна зависност се може успешно користити као калибрациона крива за одређивање непознате масе Li-PWB, коришћењем експериментално добијене једначине:

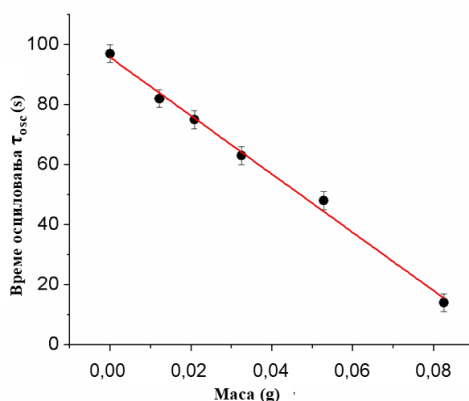
$$\tau_{osc} = -1083 \times m_{Li-PWB} + 97 \quad (39)$$

Као и код PWB и за Li-PWB, на основу једначине 39, из нагиба калибрационе праве, k ($k=1083$) и израчунате стандардне девијације, σ ($\sigma = 2,3182$), израчуната је граница детекције по истој формули:

$$LOD = 3,3 \times \frac{2,3182}{|-1083|} = 0,0071 \text{ g}$$

као и граница квантификације, по истој формули за LOQ примењеној за PWB:

$$LOQ = 10 \times \frac{2,3182}{|-1083|} = 0,0214 \text{ g}$$



Слика 54. Време осциловања BR система у функцији масе Li-PWB

3.3.3. Упоређивање утицаја PWB и Li-PWB на динамику BR реакције

Додатак PWB и Li-PWB евидентно утиче на динамику осцилаторне BR реакције. Утицај ове две бронзе се огледа у смањењу времена осциловања и амплитуде осцилација. PWB показује већи утицај на дужину осцилаторног периода у односу на Li-PWB. Време осциловања је линеарна функција масе додате PWB до масе 0,05 g, након чега систем прати кинетику засићења и улази у сатурацију, за разлику од Li-PWB која не улази у сатурацију ни после додатка од 0,08 g. Добијена линеарна зависност се може успешно користити као калибрациона крива за одређивање, како непознате масе PWB, тако и Li-PWB, али и као потенцијални систем-детектор за допирани и недопирани фосфат-волфрамове бронзе, с обзиром на различите нагибе које ове две калибрационе криве поседују.

Поставља се питање шта је уопште узрок утицаја PWB и Li-PWB бронзи на динамику BR реакције? За такво понашање највероватније су одговорне две врсте процеса. Прва врста процеса су адсорпциони процеси на површини бронзе. Адсорпција

водоник-пероксида на фосфат-волфрамовим бронзама је познат процес [195]. Различита адсорпција водоник-пероксида, при чему долази до смањења концентрације реактанта, може да буде узрок смањења осцилаторног периода. С обзиром на богатство хемијских врста присутних у BR реакцији, како органских тако и неорганских, али и радикалских и нерадикалских, за двојако понашање бронзи су потенцијално одговорни оксидо-редукциони процеси метала (који су у облику оксида, јона или честица финих димензија) из бронзи са кључним компонентама BR система. Стога, другу врсту процеса, који могу да утичу на динамику реакције, чине оксидо-редукциони процеси у BR раствору. У складу са овим, одређен је садржај метала у раствору $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, MnSO_4 , HClO_4 , KIO_3 без и у присуству допираних и недопираних фосфат-волфрамових бронзи. Присуство K, Li, Mn и W у реакционом раствору без додатка водоник-пероксида потврђен је ICP-OES мерењима (Табела 16) по поступку који је описан у експерименталном делу.

Табела 16. Присуство метала у профилираном раствору $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, MnSO_4 , HClO_4 , KIO_3 (означен са *) без бронзи (*) и у присуству допираних (*+Li-PWB) и недопираних (*+PWB) -Експеримент 2.8.6.-

Узорак	$c_K/g L^{-1}$	$c_{Li}/\mu g L^{-1}$	$c_{Mn}/mg L^{-1}$	$c_W/\mu g L^{-1}$
*	2,786	20,50	443,7	14,70
Стандардна девијација	0,018	0,93	0,9	0,65
*+Li-PWB	2,645	4932,0	441,6	912,7
Стандардна девијација	0,005	8,00	0,7	9,6
*+PWB	2,628	20,00	442,4	8419
Стандардна девијација	0,010	0,46	1,6	103

Присуство бронзи незнатно смањује концентрацију јона K^+ и Mn^{2+} у односу на BR раствор без додатка бронзи (Табела 16). Потенцијалну јонску измену W^{6+} са металним катализатором Mn^{2+} , при чему би се различито измењивао Mn^{2+} и тиме утицао на понашање ових бронзи, можемо искључити с обзиром на мала одступања у концентрацији овог метала. С друге стране веће је одступање за концентрацију Mn код Li-PWB, а он показује мањи утицај на дужину осцилаторног периода. Због тога искључујемо јонску измену као узрок понашања бронзи. Поред тога, евидентно је да јака оксидациона средина делимично нарушава структуру бронзи, при чему долази до „изласка“ и волфрама и литијума из структуре (Табела 16).

С обзиром на присуство калијум-јодата (јака оксидациона средина), сматрамо да је волфрам у раствору остао у W^{6+} облику. Из Табеле 16 уочава се да је концентрација волфрама у аликвоту PWB скоро десетоструко већа у односу на анализирани аликвот Li-PWB. Ово објашњава бржи улазак PWB у сатурацију (Слика 52), али и указује на кључну улогу волфрама на динамику BR реакције.

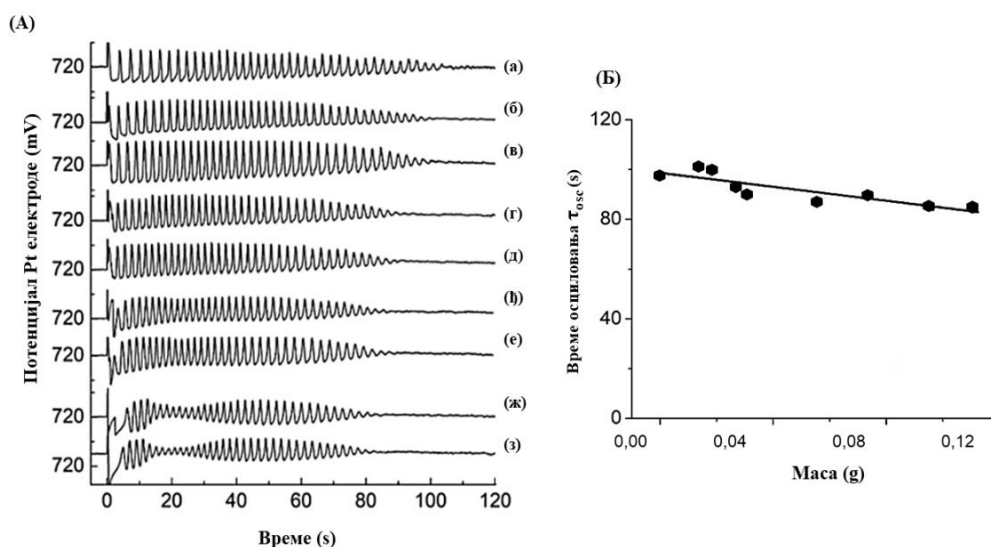
Прелазни метал волфрам у свом највећем оксидационом стању (W^{6+}), нема d електроне и као такав може градити пероксо-комплексе са водоник-пероксидом у киселој средини [196]. Ови метал-пероксидни комплекси су познати као активатори пероксида, односно делују као електрофилни реагенси и мењају оксидо-редукциону способност пероксида [197]. Волфрам-пероксидни комплекс делује као јаче оксидационо средство у односу на сам водоник-пероксид [198], мењајући тако целокупну кинетику BR реакције.

3.3.4. Утицај калцијумом допираних фосфат-волфрамових бронзи (Ca-PWB) на динамику BR реакције

Слика 55(A) представља осцилограм који приказује утицај Ca-PWB на динамику BR реакције, добијен коришћењем Pt електроде као радне, без додатка Ca-PWB или основни BR осцилограм (a) и осцилограме у присуству различитих маса Ca-PWB: (б)

0,0138 g; (в) 0,0179 g; (г) 0,0268 g; (д) 0,0308 g; (ђ) 0,0558 g; (е) 0,0737 g; (ж) 0,0956 g; (з) 0,1110 g. Евидентно је да повећање масе Са-РWB не доводи до значајне промене основног BR осцилограма.

Види се да додаток различитих маса Са-РWB има занемарљив утицај на дужину BR осцилограма (τ_{osc}). Међутим, додата маса Са-РWB већа од 0,0737 g је почела да утиче на осцилаторну BR динамику, мењајући облик основног BR осцилограма и указујући на постојање критичне масе Са-РWB која и даље утиче на BR кинетику, (ж) и (з) на Слици 55(A).



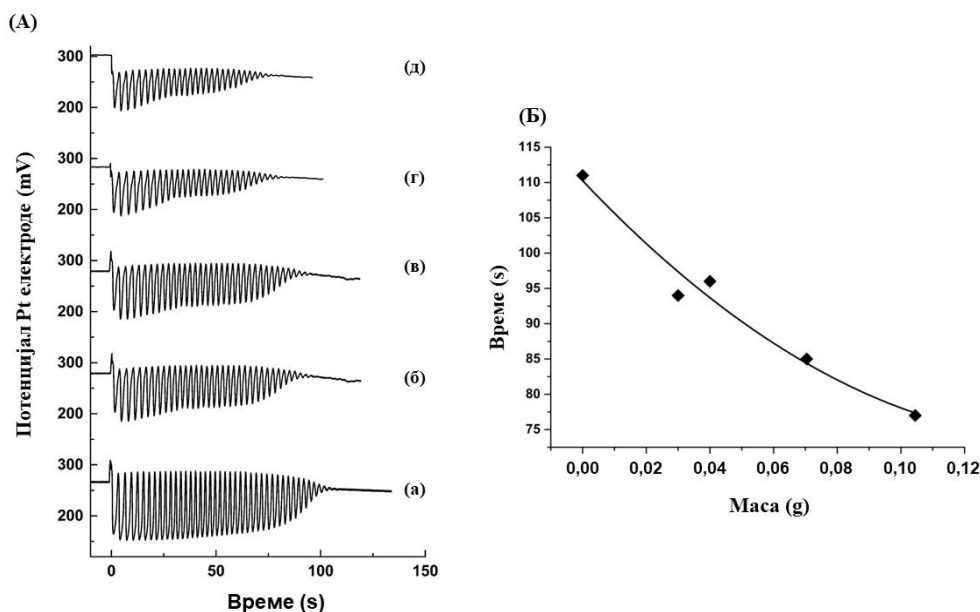
Слика 55. (A) BR осцилограми без додатка Са-РWB (a) и у присуству различитих маса Са-РWB: (б) 0,0138 g; (в) 0,0179 g; (з) 0,0268 g; (д) 0,0308 g; (ђ) 0,0558 g; (е) 0,0737 g; (ж) 0,0956 g; (з) 0,1110 g, (Б) BR осцилаторно време у зависности од додатих маса Са-РWB

Ово је резултирало негативним нагибом добијеним за τ_{osc} у функцији масе, што је приказано на Слици 55(Б) и једначином 40. Општи закључак је да додаток различитих маса Са-РWB доводи до распршења дужине осцилаторног периода око основног BR осцилограма, са веома малим негативним нагибом, који се не може користити ни за криву калибрације ни за даљње квантитативно одређивање непознате масе Са-РWB.

$$\tau_{osc} = -136 \times m_{Ca-PWB} + 98 \quad (40)$$

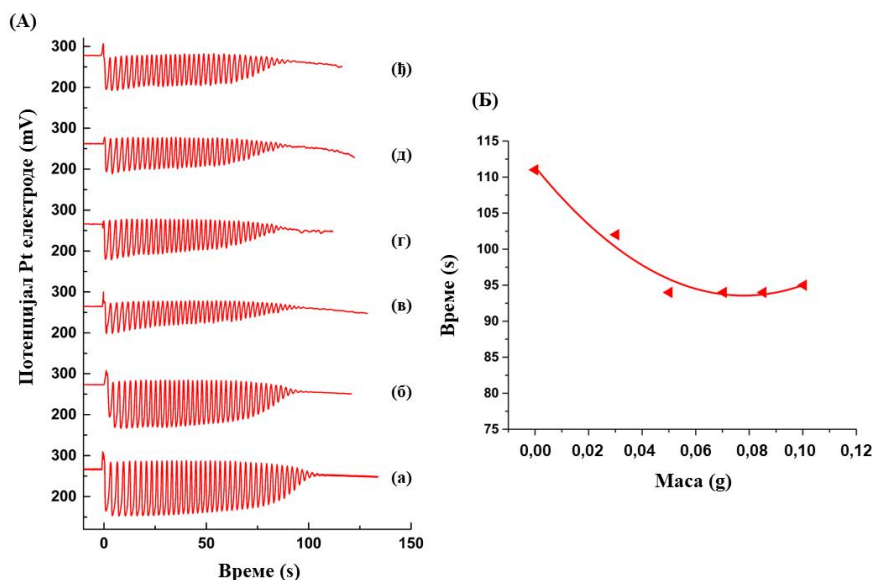
3.3.5. Утицај церијумом допираних фосфат-волфрамових бронзи (Ce-PWB) и празеодијумом допираних фосфат-волфрамових бронзи (Pr-PWB) на динамику BR реакције

На Слици 56(A) су приказани осцилограми који приказују утицај Се-РWB на динамику BR реакције, као и основни осцилограм без додатка Се-РWB, добијени коришћењем Pt електроде као радне. Осцилограм добијен без додатка Се-РWB је основни BR осцилограм (a), док су осцилограми добијени у присуству различитих маса Се-РWB: (б) 0,0303 g; (в) 0,0400 g; (г) 0,0704 g; (д) 0,1045 g. Повећање у маси додате Се-РWB скраћује осцилаторно време и мења облик осцилограма у поређењу са основним BR осцилограмом. Слика 56(Б) представља ефекат додатка Се-РWB на BR осцилаторно време као функцију додатих маса Се-РWB.



Слика 56. (А) BR осцилограми без Ce-PWB (а) и у присуству различитих маса Ce-PWB (б) 0,0303 g; (в) 0,0400 g; (з) 0,0704 g; (д) 0,1045 g. (Б) BR осцилаторно време, τ_{osc} у зависности од додатих маса Ce-PWB

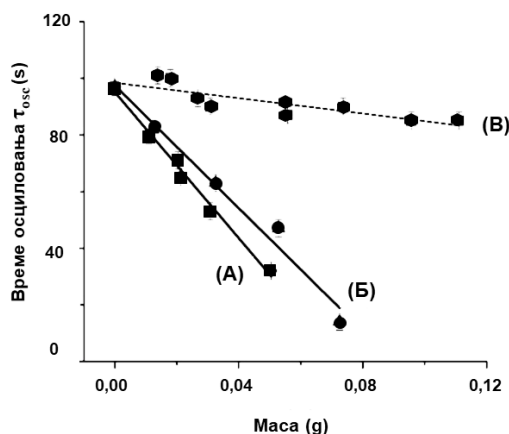
На Слици 57(А) су представљени осцилограми који приказују утицај Pr-PWB на динамику BR реакције, као и основни осцилограм без додатка Pr-PWB, добијен коришћењем Pt електроде као радне. Осцилограм добијен без додатка Pr-PWB је основни BR осцилограм (а), док су остали осцилограми добијени у присуству различитих маса Pr-PWB: (б) 0,0302 g; (в) 0,0501 g; (г) 0,0704 g; (д) 0,0852 g; (ђ) 0,1003 g. Показано је да повећање масе Pr-PWB не утиче значајно на дужину осцилаторног времена, док додаток Pr-PWB од 0,05 g и више, благо мења облик основног BR осцилограма. Слика 57(Б) представља утицај додатка Pr-PWB на BR осцилаторно време као функцију додатих маса Pr-PWB.



Слика 57. (А) BR осцилограми без Pr-PWB (а) и у присуству различитих маса Pr-PWB (б) 0,0302 g; (в) 0,0501 g; (з) 0,0704 g; (д) 0,0852 g; (ђ) 0,1003 g. (Б) BR осцилаторно време, τ_{osc} у зависности од додатих маса Pr-PWB

3.3.6. Поређење ефеката недопираних PWB, Li-PWB, Ca-PWB, Ce-PWB и Pr-PWB на динамику BR реакције

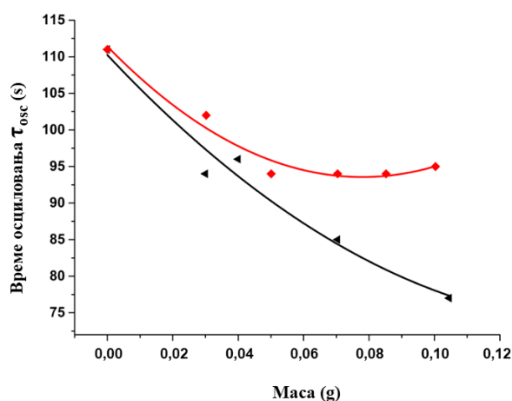
Ефекти једне недопираних бронзе, литијумом и калцијумом допираних бронзи на трајање BR осцилација у зависности од додатих маса бронзи, приказани су на Слици 58. У ова три случаја је добијена линеарна корелација.



Слика 58. BR осцилаторно време τ_{osc} у зависности од додате масе бронзи за (A) PWB, (B) Li-PWB и (B) Ca-PWB

Прве две линеарне корелације које се добијају при додатку различитих маса PWB и Li-PWB (Слика 58) се могу користити као калибрационе криве за одређивање непознате масе бронзи и већ су раније објављене [163,164]. Наиме, упоређујући понашање бронзи без катјона, PWB, литијумом и калцијумом допираних бронзи (све у хетерогеним условима) у хемијском BR систему, може се закључити да PWB показује највећи нагиб τ_{osc} у односу на масу (Слика 63). Добијени резултати јасно показују да допирање са Li и Ca смањује осетљивост (смањује нагиб криве τ_{osc} у односу на масу) BR реакције према додатку бронзи. Осим тога, допирање са двовалентним катјоном Ca^{2+} значајно мења понашање PWB у BR осцилаторној реакцији.

Ефекти церијумом и празеодијумом допираних бронзи на трајање BR осцилација у зависности од додатих маса бронзи су приказани на Слици 59. Видимо да је утицај Ce-PWB и Pr-PWB на динамику осцилаторне BR реакције такав да допирање елементима ретких земаља (Ce^{3+} , Pr^{3+}), даје нелинеарни одговор (изгледа као експоненцијално опадајућа функција) у BR осцилаторној реакцији.

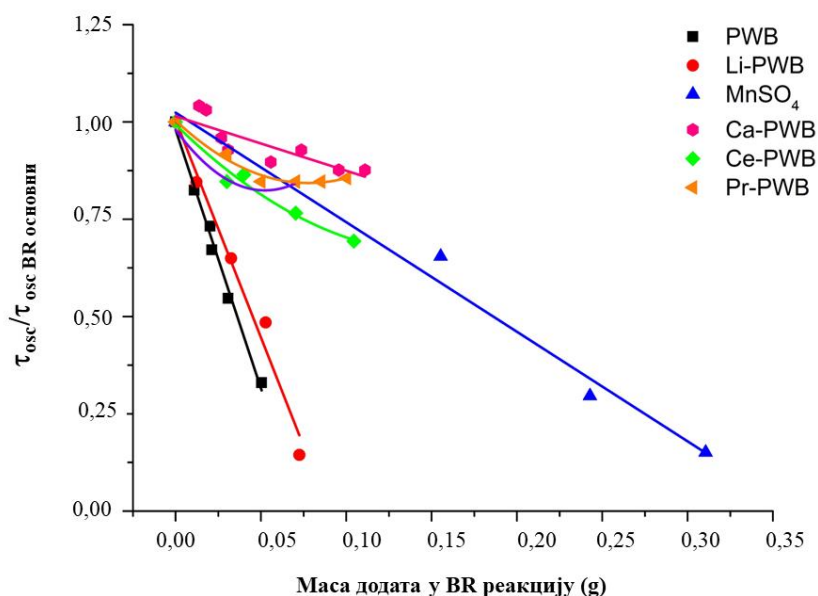


Слика 59. BR осцилаторно време τ_{osc} у зависности од додате масе бронзи за Ce-PWB (представљена црном бојом) и Pr-PWB (представљена црвеном бојом)

Дакле, BR осцилаторна реакција се може користити за разликовање фосфат-волфрамових бронзи допираних различитим металима, потврђујући на тај начин чињеницу да је BR осцилаторна реакција моћна аналитичка алатка чак и за материјале нерастворне у води [163,166]. Као што је већ поменуто, додаток материјала нерастворног у води чини BR систем изузетно хетерогеним. Тумачење резултата је несумњиво веома компликовано, због још увек непознатог механизма BR реакције и свакако улази у област хетерогене катализе.

3.3.7. Допиране и недопиране фосфат-волфрамове бронзе као хетерогени катализатори у оксидационим процесима који укључују водоник-пероксид

Keggin-ов тип једињења и његови деривати, бронзе, могу деловати као катализатори, посебно у процесима оксидације који укључују водоник-пероксид [77,199]. Наше недавно истраживање са фосфат-волфрамовом бронзом (PWB) и фосфат-молибденовом бронзом (PMoB) указује на каталитичку активност фосфат-волфрамове бронзе према водоник-пероксиду чак и под хетерогеним условима [163]. Ову чињеницу подржавају ефекти добијени на цикличним волтаграмима водоник-пероксида са и без PWB-а. Осим тога, додаток металног катализатора Mn^{2+} у облику $MnSO_4$, у хомогеним условима, показује исти тренд и негативан нагиб као и додаток фосфат-волфрамових бронзи у BR реакцију (Слика 60). Треба истаћи да је у овом експерименту коришћена иста методологија као и за бронзе. Основни BR осцилограм је још увек садржао Mn^{2+} у облику $MnSO_4$, као што је описано у експерименталном делу. Додатне количине $MnSO_4$, које су додаване у BR реакцију су приказане на Слици 60 и у Табели 17.



Слика 60. Каталитички ефекти: (а) PWB; (б) Li-PWB; (в) Ca-PWB; (г) Ce-PWB; (д) Pr-PWB (каталитичко дејство примењено у хетерогеним условима) на BR осцилаторно време; (ђ) $MnSO_4$

Табела 17. Маса бронзи и $MnSO_4$ додате у BR реакцију у грамама

PWB	Li-PWB	Ca-PWB	Ce-PWB	Pr-PWB	Dy-PWB	$MnSO_4$
0	0	0	0	0	0	0
0,0109	0,0122	0,0138	0,03	0,0302	0,0102	0,1553
0,0202	0,0208	0,0179	0,04	0,0501	0,0303	0,24281
0,0212	0,0325	0,0268	0,0704	0,0704	0,0511	0,31061
0,0308	0,0528	0,0308	0,1045	0,0852	0,0701	
0,0504	0,0725	0,0558		0,1003		
0,0722		0,0737				
		0,0956				
		0,1110				

Релативна вредност BR осцилограма, која подразумева трајање BR осцилограма подељеног са трајањем основног BR осцилограма ($\tau_{osc}/\tau_{osc BR \text{ основни}}$) у одређеном сету мерења, приказана је на ординати помоћу одговарајућих једначина. У случају линеарних зависности (при додатку различитих маса $MnSO_4$, PWB, Li-PWB, Ca-PWB), добијамо класичне једначине правих облика $y = ax + b$, где a представља нагиб праве, b одсечак на ординати, x непознату (у овом случају то су масе додатих бронзи и манган-сулфата).

$$\text{PWB: } \tau_{osc}/\tau_{osc BR \text{ основни}} = -13,3 \times m_{PWB} + 0,98 \quad (41)$$

$$\text{Li-PWB: } \tau_{osc}/\tau_{osc BR \text{ основни}} = -11,2 \times m_{Li-PWB} + 1,00 \quad (42)$$

$$\text{MnSO}_4: \tau_{osc}/\tau_{osc BR \text{ основни}} = -2,8 \times m_{MnSO_4} + 1,02 \quad (43)$$

$$\text{Ca-PWB: } \tau_{osc}/\tau_{osc BR \text{ основни}} = -1,4 \times m_{Ca-PWB} + 1,01 \quad (44)$$

Маса додатог $MnSO_4$ одређује критеријум за нагиб праве једначине $\tau_{osc}/\tau_{osc BR \text{ основни}} = -2,8 \times m_{MnSO_4} + 1,02$ и он ће се користити за процену ефикасности катализатора. Из наведене једначине видимо да нагиб праве који се користи као критеријум има вредност $-2,8$. Ако је нагиб са катализатором у BR реакцији већи од нагиба добијеног за $MnSO_4$, у овом случају већи од $-2,8$ онда испитивани катализатор има обећавајућа својства за даља истраживања оксидационих процеса који укључују водоник-пероксид. У супротном, катализатор не треба даље разматрати за ову улогу. Као што се може уочити са Сlike 60, Ca-PWB (представљен розе бојом) има лошију каталитичку активност од самог $MnSO_4$, док PWB (представљен црном бојом) и Li-PWB (представљен црвеном бојом) показују бољу каталитичку активност од $MnSO_4$ (представљеног плавом бојом). Због тога се за процесе оксидације који укључују водоник-пероксид препоручује катализатор са нагибом већим од произвољног нагиба израчунатог за $MnSO_4$. У случају додатка различитих маса Ce-PWB (представљеног зеленом бојом) и различитих маса Pr-PWB (представљеног наранџастом бојом), није добијена линеарна зависност па су одговарајуће једначине кривих квадратне једначине облика $y = ax^2 + bx + c$ и не користе се за процењивање каталитичке активности церијумом допиране и празеодијумом допиране фосфат-волфрамове бронзе.

$$\text{Ce-PWB: } \tau_{osc}/\tau_{osc BR \text{ основни}} = 13,9 \times m_{Ce-PWB}^2 - 4,3 \times m_{Ce-PWB} + 0,99 \quad (45)$$

$$\text{Pr-PWB: } \tau_{osc}/\tau_{osc BR \text{ основни}} = 26,5 \times m_{Pr-PWB}^2 - 4,1 \times m_{Pr-PWB} + 1,00 \quad (46)$$

Очигледно да је различита каталитичка активност добијена употребом недопиране и допираних фосфат-волфрамових бронзи одговорна за добијене утицаје на динамику осцилаторне BR реакције. С обзиром на чињеницу да све бронзе имају исту основу (фосфат волфрама), разлоге за различиту каталитичку активност смо тражили у њиховим структурним особинама.

Размотримо најпре бронзе које на Слици 65 показују линеарну зависност: PWB, Li-PWB и Ca-PWB. Ако посматрамо димензије јединичних ћелија израчунате на основу хипотетички претпостављене триклиничне симетрије, можемо рећи да PWB и Ca-PWB имају сличну структуру, док PWB и Li-PWB имају различите структуре (Табеле 4 и 5). Бронзе са сличним структурама (PWB и Ca-PWB) имају различит утицај на BR реакцију. Са друге стране бронзе са различитим структурама (PWB и Li-PWB) имају слично понашање у BR реакцији. Највероватнији разлог за такав феномен се може наћи управо у поменутим израчунатим запреминама јединичних ћелија (Табела 5). PWB и Li-PWB имају прилично сличне димензије јединичних ћелија, при чему је улазак калцијума у структуру PWB, доста смањено јединичну ћелију и на тај начин смањено и запремину. Због тога велики кавези које формирају прилично правилни WO₆ октаедри и PO₄ тетраедри са заједничким угловима треба да буду најмањи за Ca-PWB, у поређењу са PWB и Li-PWB. Смањена запремина јединичне ћелије Ca-PWB може указивати на отежану доступност или захтевну оријентацију активног места за хетерогену катализу. Осим тога, претходно је показано да различито нагињање и оријентације полиедара и полиедарних ланаца у другим врстама фосфат-волфрамових бронзи може довести до различитих просторних група кристализације [9], што овај проблем чини јако комплексним са структурне тачке гледишта. Слична запажања су такође потврђена у испитивањима неких других материјала [188,190]. Различите израчунате кристалографске осе и углови за PWB, Li-PWB и Ca-PWB (Табела 5), могу послужити као довољан доказ различитог нагињања WO₆ октаедара и PO₄ тетраедара. Такво нагињање је очигледно изазвано убацивањем различитих катјона (допаната) у структуру фосфат-волфрамових бронзи, што доводи до различите доступности њихових активних центара, која даље доводи до различите каталитичке активности у BR осцилаторном систему.

Циљ катализе је повећање одређене брзине реакције у правцу повећања константе брзине реакције (k) и смањења енергије активације (E_a) [200]. Ово је представљено Аренијусовом једначином (47):

$$k = A \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (47)$$

где је k константа брзине реакције, A је предекспоненцијални фактор, R је универзална гасна константа чија вредност износи 8,314 kJ mol⁻¹ и T је апсолутна температура. Нагиб криве зависности $\tau_{osc}/\tau_{osc BR osnovni}$ од додатих маса бронзи треба директно да се односи на ефикасност катализатора (Слика 65). Ако је нагиб већи, каталитичка способност катализатора је већа (реакција је више убрзана), за оксидационе процесе који укључују водоник-пероксид у BR реакцији. На основу тога, каталитичка активност испитиваних бронзи се мења према следећем низу: PWB > Li-PWB >> Ca-PWB. Привидна енергија активације одређене оксидационе реакције која укључује водоник-пероксид у BR систему, у присуству фосфат-волфрамових бронзи се смањила у следећем редоследу E_a (Ca-PWB) >> E_a (Li-PWB) > E_a (PWB). Познато је да катализатори делују на тај начин што снижавају енергију активације реакције и на тај начин убрзавају реакцију, односно што је нижа енергија активације, то значи да је реакција склонија да се одвија брже. У наведеном низу E_a (PWB) има најмању вредност што указује да је PWB најбољи катализатор реакције. Дакле, „BR нагиб“ се може сматрати као потенцијално нови параметар за процену каталитичке активности у оксидационим процесима који укључују водоник-пероксид. Осим тога, ово је једноставан начин за испитивање правца развоја

катализатора. Фосфат-волфрамове бронзе допирани елементима I и II групе ПСЕ, моновалентним катјоном литијума и дивалентним катјоном калцијума, су ослабиле каталитичку способност. На основу понашања у BR систему, допирање литијумом и калцијумом не треба разматрати као потенцијалну методу у побољшању каталитичке активности фосфат-волфрамових бронзи према оксидационим процесима који укључују водоник-пероксид.

Што се тиче фосфат-волфрамових бронзи допираних елементима ретких земаља, церијумом и празеодијумом (Ce-PWB и Pr-PWB), оне не дају линеаран одговор при додатку различитих маса у BR систем (Слика 60), па се сходно томе не могу користити за процењивање каталитичке активности у оксидационим процесима са водоник-пероксидом.

Узимајући сада у обзир понашање и ове две бронзе (Ce-PWB и Pr-PWB), поред PWB, Li-PWB и Ca-PWB) видимо да поређење трајања осцилација код додатка различитих маса допираних бронзи и недопираних бронзи у BR систему (Слика 60 и Табела 17) очигледно није усаглашено са израчунатим запреминама јединичних ћелија (Табела 8, у овој табели су приказане израчунате запремине јединичних ћелија за свих пет бронзи на основу хипотетички претпостављене моноклиничне симетрије). Међутим, занимљиво је да је њихово понашање обрнуто пропорционално са вредностима моларних запремина метала (Li – 13,02 cm³/mol; Ce – 20,69 cm³/mol; Pr – 20,80 cm³/mol; Ca – 26,20 cm³/mol), којима су бронзе допирани. Како се моларна запремина допираног метала повећава, утицај додатка бронзи на дужину осцилација у BR систему се смањује (на пример, најмањи утицај на трајање осцилација у BR систему има Ca-PWB, са највећом вредношћу моларне запремине за калцијум). Ово се повезује са различитим положајем активних места у допираним бронзама за хетерогену катализу [163].

На основу свега претходно изнетог, добијено понашање указује да би BR реакција могла бити потенцијално корисно средство за испитивање каталитичке активности различитих материјала јер се у нашим истраживањима показала као нова ефикасна метода за брзу евалуацију каталитичких особина допираних и недопираних фосфат-волфрамових бронзи, али су свакако потребна даља истраживања.

4. ЗАКЉУЧАК

Упркос чињеници да фосфат-волфрамове бронзе стално привлаче велику пажњу због својих занимљивих хемијских, електричних, механичких и оптичких особина и да су предмет многих истраживања у сврху њихове примене, ови материјали ипак нису довољно испитани, те се о њиховом понашању и структури врло мало зна. У овој докторској дисертацији успешно су синтетисане недопирана фосфат-волфрамове бронза (PWB) и фосфат-волфрамове бронзе допирани елементима I и II групе ПСЕ (Li-PWB и Ca-PWB), као и елементима ретких земаља (Ce-PWB и Pr-PWB). Синтетисане бронзе су испитане у осцилаторној Briggs-Rauscher (BR) реакцији. Као прекурсори у процесу синтезе фосфат-волфрамове бронзе искоришћени су 12-волфрамфосфорна хетерополи киселина опште формуле $H_3PW_{12}O_{40} \times nH_2O$ и њене соли које имају структуру *Keggin-овог* ањона. Хетерополи хидрат са 29 молекула воде ($H_3PW_{12}O_{40} \times 29H_2O$, 29-PWA) се најпре процесом дехидратације преводи у хетерополи хидрат са 6 молекула воде (6-PWA), који је затим коришћен као полазна супстанца у процесу синтезе допираних фосфат-волфрамове бронзе. Током процеса термалних фазних трансформација дошло је до рушења *Keggin-ове* структуре и формирања бронзе.

Синтетисане бронзе су окарактерисане одговарајућим техникама.

- Резултати термичке анализе калцијумове соли хетерополи киселине (Ca-PWA), која је извођена у температурском опсегу од собне температуре до 827 °C, егзотермним пиком на 590° потврђују да је дошло до чврсто-чврстих трансформација *Keggin-овог* ањона и формирања бронзе. Термичка анализа церијумове и празеодијумове соли хетерополи киселина (Ce-PWA и Pr-PWA) извођене су у температурском опсегу од собне температуре до 900 °C и егзотермни пикови на 600 °C такође потврђују да је дошло до чврсто-чврстих трансформација *Keggin-овог* ањона и формирања бронзе.
- Исту чињеницу су потврдили резултати FTIR анализе. Упоредивањем FTIR спектра 6-PWA и FTIR спектра Ca-PWA, Ce-PWA и Pr-PWA види се да су слични и да се јављају траке карактеристичне за *Keggin-ову* структуру: трака на 1080 cm^{-1} је доказ валенционе вибрације ν_3 (PO_4), трака на 980 cm^{-1} потиче од вибрације ν_1 (PO_4), на 890 cm^{-1} од ν (W=O) вибрације, трака на 800 cm^{-1} је потврдила вибрацију ν (O–W–O), трака на 595 cm^{-1} одговара ν_4 (PO_4) и на 510 cm^{-1} ν_2 (PO_4) вибрацији. У FTIR спектрима допираних бронзи (Ce-PWB, Ca-PWB, Pr-PWB) траке карактеристичне за структуру *Keggin-овог* ањона више нису биле присутне, што нас води до закључка да су се бронзе формирале у процесу калцинације.
- У циљу добијања шире слике о структурним особинама бронзи, коришћена је метода рендгенске дифракције праха (XRPD). Показано је да су дифрактограми праха за Ce-PWB и Pr-PWB (са најинтензивнијим пиковима на 23-24°, 33-34° и 53,5-56°) слични дифрактограмима за Ca-PWB. Добијени подаци су аналогни онима за PWB, који кристалише као моноклинична фаза, а разликују

се од Li-PWB. Због сличности Li-PWB дифрактограма са моноклиничним WO_3 , са разлогом се претпоставља да Li-PWB кристалише на исти начин. Добијени резултати првенствено указују да ових пет фаза: PWB, Li-PWB, Ca-PWB, Ce-PWB и Pr-PWB можемо сматрати изоструктурним. У оквиру XRPD анализе израчунате су запремине јединичних ћелија за допирание и недопирание фосфат-волфрамове бронзе на основу хипотетички претпостављене две симетрије: триклиничне и моноклиничне. Добијени резултати за триклиничну симетрију (PW_8O_{26} -фазу) су: $V_0(\text{PWB})=422,5 \text{ \AA}^3$, $V_0(\text{Li-PWB})=421,7 \text{ \AA}^3$, $V_0(\text{Ca-PWB})=417,6 \text{ \AA}^3$, што јасно истиче да је допирање јонима Li^+ и Ca^{2+} смањило запремине јединичних ћелија PWB, при чему је смањење запремине јединичне ћелије Ca-PWB било веће од Li-PWB упркос чињеници да је Ca^{2+} јон знатно већи од Li^+ јона. У случају када су бронзе допирание елементима ретких земаља (Ce-PWB и Pr-PWB), запремине јединичних ћелија су израчунате на основу претпостављене моноклиничне симетрије (и за PWB, Ca-PWB и Li-PWB), дакле за свих пет бронзи ради поређења. Добијени резултати $V_0(\text{Ce-PWB})=427,1 \text{ \AA}^3$, $V_0(\text{Pr-PWB})=424 \text{ \AA}^3$, $V_0(\text{PWB})=423,1 \text{ \AA}^3$, $V_0(\text{Li-PWB})=422,3 \text{ \AA}^3$, $V_0(\text{Ca-PWB})=426,6 \text{ \AA}^3$ указују да је допирање празеодијумом утицало на смањење запремине јединичне ћелије на сличан начин као Li-PWB, али различито у односу на Ca-PWB и Ce-PWB.

- Испитане су фотолуминисцентне особине PWA, PWB, Ce-PWA, Ce-PWB, Pr-PWA и Pr-PWB. На основу добијених резултата видимо да само матрикси PWA и PWB показују луминисценцију са широким емисионим опсегом таласних дужина од 400 до 500 nm и да допирање јонима ретких метала није значајно утицало на промену емисионих спектра са карактеристичном емисијом за Ce^{3+} и Pr^{3+} јоне. СIE дијаграми хроматичности су показали да сви испитивани узорци емитују у дубоко плавом региону што овим материјалима даје потенцијалну употребу као извор плавог зрачења за диоде које емитују бело светло.

Понашање синтетисаних допираних и недопираних фосфат-волфрамових бронзи је испитано у осцилаторној *Briggs-Rauscher* (BR) реакцији. Због своје изразите осетљивости на присуство анализата ова осцилаторна реакција се наметнула као нова метода за добијање више информација о понашању и особинама фосфат-волфрамових бронзи. Треба нагласити да је у овој докторској дисертацији осцилаторна BR реакција по први пут искоришћена у ту сврху. Праћене су промене до којих је дошло у динамици осцилаторне BR реакције при додатку различитих маса следећих бронзи: PWB, Li-PWB, Ca-PWB, Ce-PWB и Pr-PWB. Праћено је време осциловања BR система (τ_{osc}) у функцији маса додатих бронзи. У случају додатка недопирание фосфат-волфрамове бронзе (PWB) и фосфат-волфрамових бронзи допираних елементима I и II групе ПСЕ (Li-PWB и Ca-PWB) добијена је линеарна зависност, при чему се утицај PWB и Li-PWB огледао у смањењу осцилаторног периода и амплитуде осцилација, док је утицај Ca-PWB био незнатан. Утицај додатка различитих маса бронзи допираних елементима ретких земаља (Ce-PWB и Pr-PWB) је био такав да је постепено повећање у маси додате Ce-PWB скраћивало осцилаторно време и мењало облик основног BR осцилограма, док повећање масе Pr-PWB није утицало значајно на дужину осцилаторног периода све до критичне масе од 0,05 g чији додатак је благо скратио дужину осциловања и благо променио облик основног BR осцилограма, на основу чега се закључује да масе Pr-PWB веће од 0,05 g могу да утичу на динамику BR система. Графици зависности осцилаторног времена од додатих маса обе бронзе, Ce-PWB и Pr-PWB, су били нелинеарни.

- PWB је показала јачи утицај на BR осцилаторни режим у односу на Li-PWB. Време осциловања је линеарна функција масе додате PWB до масе од 0,05 g након чега је систем пратио кинетику засићења и улазио у сатурацију. За Li-PWB осцилаторни период је такође линеарна функција масе додате Li-PWB, при чему за исте услове и исту масу бронзе, Li-PWB није улазио у сатурацију ни после додатка масе веће од 0,08 g. Добијене линеарне зависности времена осциловања од масе додатих PWB и Li-PWB се могу користити као калибрациони дијаграми за одређивање непознатих маса PWB и Li-PWB. Непозната маса PWB се може одредити преко дужине осцилаторног BR периода употребом експериментално добијене једначине: $\tau_{osc} = -1289 \times m_{PWB} + 95$, док се непозната маса Li-PWB одређује такође на основу дужине осцилаторног BR периода употребом експериментално добијене једначине: $\tau_{osc} = -1083 \times m_{Li-PWB} + 97$. За Ca-PWB, маса изнад 0,07 g је почела да утиче на осцилаторну динамику мењајући облик основног BR осцилограма, указавши на постојање критичне масе Ca-PWB која ипак може да утиче на BR кинетику (у нашем случају то су биле масе од 0,09 g и 0,10 g), што је резултирало негативним нагибом добијеним за τ_{osc} у функцији масе додате бронзе $\tau_{osc} = -136 \times m_{Ca-PWB} + 98$. Овај јако мали негативни нагиб криве се не може користити нити за калибрациону криву, нити за квантитативно одређивање непознате масе Ca-PWB. Добијени резултати су показали да допирање PWB са Li^+ и Ca^{2+} , као и Se^{3+} и Pt^{3+} смањује осетљивост BR реакције према додатку бронзи, при чему је допирање двовалентним катјоном Ca^{2+} доста променило особине недопиране бронзе. За добијене различите утицаје на динамику BR реакције су потенцијално одговорни адсорпциони процеси на површини фосфат-волфрамових бронзи у којима долази до адсорпције водоник-пероксида, као и оксидо-редукциони процеси у раствору. Мерење садржаја метала (Li, K, Mn и W) изнад BR раствора у присуству недопиране фосфат-волфрамове бронзе (PWB) и фосфат-волфрамове бронзе допиране јоном литијума (Li-PWB) (без додатка водоник-пероксида који представља иницирање реакције) су показала да је јака оксидациона средина делимично нарушила структуру поменутих бронзи што је за последицу имало улазак метала литијума (из Li-PWB) и волфрама (из Li-PWB и PWB) у раствор.
- Добијени резултати су нас навели да посматрамо BR систем као иновативну методу за испитивање различитих каталитичких активности бронзи. С обзиром да се бронзе могу понашати као катализатори у оксидационим процесима са водоник-пероксидом, а да се као катализатор BR реакције користи метални Mn^{2+} у облику $MnSO_4$, за процену каталитичке активности бронзи конструисан је график зависности релативне вредности BR осцилограма ($\tau_{osc}/\tau_{osc BR osnovni}$) од додатих различитих маса $MnSO_4$ и бронзи. Показано је да се као параметар за процену каталитичке активности бронзи може користити експериментално одређен нагиб праве за $MnSO_4$: $\tau_{osc}/\tau_{osc BR osnovni} = -2,8 \times m_{MnSO_4} + 1,02$. Ако је нагиб праве са бронзом у BR реакцији већи од $-2,8$, тада се њена каталитичка активност може даље истраживати за употребу у оксидационим процесима са водоник-пероксидом, док у супротном случају не. Израчунате вредности нагиба правих за PWB, Li-PWB и Ca-PWB од $-13,3$, $-11,2$ и $-1,4$ су јасно показале да PWB и Li-PWB имају бољу каталитичку активност од самог $MnSO_4$, као и да је допирање Li^+ и Ca^{2+} јонима ослабило каталитичку активност саме PWB. Додатак различитих маса Se-PWB и Pt-PWB у BR осцилаторни систем је давао нелинеарне одговоре, па се њихове одговарајуће једначине кривих не користе за процену каталитичке активности ових бронзи. Разлози за различиту каталитичку активност бронзи које су дале линеаран

одговор су пронађени у израчунатим запреминама њихових јединичних ћелија. Резултати израчунавања запремина јединичних ћелија на основу хипотетички претпостављене триклиничне симетрије су показали да PWB и Li-PWB имају прилично сличне запремине ($V_0(\text{PWB})=422,5 \text{ \AA}^3$, $V_0(\text{Li-PWB})=421,7 \text{ \AA}^3$) док је допант калцијум значајно сабио јединичну ћелију и смањено запремину Ca-PWB ($V_0(\text{Ca-PWB})=417,6 \text{ \AA}^3$). Овако смањена запремина Ca-PWB је довела до отежане доступности (приступачности) или захтевне оријентације активног места за хетерогену катализу.

Узимајући у обзир све резултате проистекле из ове докторске дисертације, видимо да се осцилаторна *Briggs-Rauscher* (BR) реакција може користити како као метода за идентификацију допираних и недопираних фосфат-волфрамових бронзи, тако и за испитивање каталитичких особина бронзи, као и других материјала који се користе као катализатори у оксидационим процесима са водоник-пероксидом. Очекујемо да ће ова дисертација бити од значаја за будућа научна истраживања која се односе на проширивање могућности употребе осцилаторне *Briggs-Rauscher* (BR) реакције и на практичну примену допираних и недопираних фосфат-волфрамових бронзи.

5. ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mioč, U.B., Dimitrijević, R.Ž., Davidović, M., Nedić, Z.P., Mitrović, M.M., Colombari, Ph., 1994. Thermally induced phase transformations of 12-tungstophosphoric acid 29-hydrate: synthesis and characterization of PW_8O_{26} -type bronzes. *Journal of Materials Science*, 29, 3705–3718.
- [2] Dimitrijević, R.Ž., Colombari, Ph., Mioč, U.B., Nedić, Z., Todorović, M.R., Tjapkin, N., Davidović, M., 1995. Synthesis, conductivity and structural characterization of phosphorous bronzes originating from heteropolyacids. Relation with similar proton containing phases. *Solid State Ionics, Solid State Protonic Conductors VII*, 77, 250–256.
- [3] Mioč U.B., Dimitrijević R.Ž., Mitrović M.M., Nedić Z.P., 1995. Method for synthesis of metal-doped phosphorous tungsten bronzes starting from heteropoly acids precursor. *Journal of Serbian Chemical Society*, 60, 959–968.
- [4] Pauling, (a) L., 1929. The Molecular Structure of the Tungstosilicates and Related Compounds. *Journal of American Chemical Society*, 51, 2868–2880.
- [5] Linnett, J.W., 1961. 736. The structure of $(PW_{12}O_{40})_3$ -and related ions. *Journal of Chemical Society*. 3796–3803.
- [6] Clark, C.J., Hall, D., 1976. Dodecamolybdophosphoric acid circa 30-hydrate. *Acta Crystallographica B*, 32, 1545–1547.
- [7] Brown, G.M., Noe-Spirlet, M.-R., Busing, W.R., Levy, H.A., 1977. Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, $(H_5O_2^+)_3(PW_{12}O_{40})_3^-$. The true structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal X-ray and neutron diffraction data. *Acta Crystallographica Section B*, 33, 1038–1046.
- [8] Strandberg R., 1975. Multicomponent polyanions. 13. The crystal structure of a hydrated dodecamolybdophosphoric acid, $H_3Mo_{12}PO_4O_{29-31}$. *Acta Chemica Scandinavica*, A29, 359–364.
- [9] Roussel, P., Pérez, O., Labbé, P., 2001. Phosphate tungsten bronze series: crystallographic and structural properties of low-dimensional conductors. *Acta Crystallographica Section B*, 57, 603–632.
- [10] Bierstedt, P.E., Bither, T.A., Darnell, F.J., 1966. Superconductivity of some new hexagonal tungsten bronzes. *Solid State Communications* 4, 25–26.
- [11] Bockris, J., Fredlein, R., Lovrecek, B., Damjanovic, A., 1969. Tungsten Bronze related Non-noble Electrolysts. Pennsylvania University Philadelphia Electro-chemistry Laboratory.

- [12] Cervellati, R., Höner, K., Furrow, S.D., Neddens, C., Costa, S., 2001. The Briggs-Rauscher Reaction as a Test to Measure the Activity of Antioxidants. *Helvetica Chimica Acta*, 84, 3533–3547.
- [13] Cervellati, R., Renzulli, C., Guerra, M.C., Speroni, E., 2002. Evaluation of antioxidant activity of some natural polyphenolic compounds using the Briggs-Rauscher reaction method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 7504–7509.
- [14] Cervellati, R., 2007. Perturbations of the Briggs–Rauscher oscillating system by iron–phenanthroline complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 360, 842–848.
- [15] De Kepper, P., Epstein, I.R., 1982. Mechanistic study of oscillations and bistability in the Briggs-Rauscher reaction. *Journal of American Chemical Society*, 104, 49–55.
- [16] Vukojević, V., Sørensen, P.G., Hynne, F., 1996. Predictive Value of a Model of the Briggs–Rauscher Reaction Fitted to Quenching Experiments. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 17175.
- [17] Turányi, T., 1991. Rate sensitivity analysis of a model of the Briggs-Rauscher reaction. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 45, 235–241.
- [18] Stevanović, K., Bubanja, I., Stanisavljev, D., 2019. Is Iodine Oxidation With Hydrogen Peroxide Coupled With Nucleation Processes? *The Journal of Physical Chemistry C*, 123.
- [19] Mioč, U.B., Nedić, Z.P., 2015. Keggin Structure, in: Drioli, E., Giorno, L. (Eds.), *Encyclopedia of Membranes*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1–3.
- [20] Berzelius, J.J., 1826. Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns. *Annalen der Physik* 82, 369–392.
- [21] Rhule, J.T., Hill, C.L., Judd, D.A., Schinazi, R.F., 1998. Polyoxometalates in Medicine. *Chemical Reviews*, 98, 327–358.
- [22] Kuntić, V., Stanojević, M., Holclajtner-Antunović, I., Uskoković-Marković, S., Mioč, U., Todorović, M., Jovanović, T., Vukojević, V., 2006. Synthesis, Characterization, and Biological Activity of Amino Acid Derivatives of the Heteropolytungstophosphoric Acid. *Monatsh. Chem.* 137, 803–810.
- [23] Keggin, J.F., Bragg, W.L., 1934. The structure and formula of 12-phosphotungstic acid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 144, 75–100.
- [24] Pope, M.T., Jeannin, Y., Fournier, M., 2013. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Softcover reprint of the original 1st ed. 1983 edition. ed. Springer, Berlin.
- [25] Nakamura, O., Kodama, T., Ogino, I., Miyake, Y., 1979. High-conductivity solid proton conductors: dodecamolybdophosphoric acid and dodecatungstophosphoric acid crystals. *Chemistry Letters*, 8, 17–18.

- [26] Colombari, P., Philippe, C., 1992. Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels - Materials and Devices. Cambridge University Press.
- [27] Mioč, U.B., Todorović, M.R., Davidović, M., Colombari, Ph., Holclajtner-Antunović, I., 2005. Heteropoly compounds—From proton conductors to biomedical agents. Solid State Ionics, Selected Papers from the 12th International Conference on Solid State Proton Conductors (SSPC-12), 176, 3005–3017.
- [28] Holclajtner-Antunović, I., Mioč, U.B., Todorović, M., Jovanović, Z., Davidović, M., Bajuk-Bogdanović, D., Laušević, Z., 2010. Characterization of potassium salts of 12-tungstophosphoric acid. Materials Research Bulletin, 45, 1679–1684.
- [29] Mentus, S., Gavrilov, N., Nedic, Z., Nedic, B., Mioč, U., 2010. Application of Li doped phosphate bronzes as anode materials in Li-ion batteries. Fast proton-ion transport compounds, 2101, 179–192.
- [30] Baker, L.C.W., Glick, D.C., 1998. Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in the History of Their Elucidation. Chemistry Reviews, 98, 3–50.
- [31] Pütt, R., Kondinski, A., Monakhov, K., 2018. Die „klassischen“ Polyoxometallate. Chemie in unserer Zeit 52.
- [32] Hickman, D., 2018. Remember the Keggin Ion? ChemistryViews.
- [33] Keggin (a), J.F., 1933. Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid. Nature 131, 908–909.
- [34] Keggin (b), J.F., 1933. Structure of the crystals of 12-phosphotungstic acid. Nature 132, 351.
- [35] Dias, J.A., Dias, S.C.L., Caliman, E., Bartis, J., Francesconi, L., 2014. Keggin Structure Polyoxometalates, in: Inorganic Syntheses: Volume 36. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 210–217.
- [36] A. J. Bradley, J. W. Illingworth, Crystal structure of $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$, Proc. Soc., A157 (1936) 113
- [37] Tsigdinos, G.A., 1978. Heteropoly compounds of molybdenum and tungsten, in: Topics in Current Chemistry, Topics in Current Chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, 1–64.
- [38] Wöhler F., Ann Chim. Phys. 29 (43) (1825).
- [39] Greenblatt M., 1993. Phosphate Tungsten Bronzes – A New Family of Quasi-Low-Dimensional Metallic Oxides. International Journal of Modern Physics B, 7, 3937-3971.
- [40] Raveau B., Proc. Indian Nath. Sci. Acad. 52A, 67 (1986).
- [41] Wells, A.F., 2012. Structural Inorganic Chemistry, Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. Oxford University Press, Oxford, New York.

- [42] Goodenough, J., 1965. Bull. Soc. Chim. France.
- [43] Goodenough, J.B., 1967. Narrow-band electrons in transition-metal oxides. Czechoslovak Journal of Physics, 17, 304–336.
- [44] Dickens, P.G., Whittingham, M.S., 1968. The tungsten bronzes and related compounds. Quarterly Reviews, Chemical Society, 22, 30–44.
- [45] Wöhler, F., 1824. Ueber das Wolfram. Annalen der Physik 78, 345–358.
- [46] Wright, H., 1851. Ueber eine neue Darstellungsmethode des wolframsauren Wolframoxyd-Natrons. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 79, 221–223.
- [47] Scheibler, C., 1861. Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Königsberg. Journal für Praktische Chemie, 83, 273–332.
- [48] Magnéli, A., Blomberg, B., Reio, L., Saluste, E., Stjernholm, R., Ehrensward, G., 1951. Contribution to the Knowledge of the Alkali Tungsten Bronzes. Acta Chemica Scandinavica, 5, 372–378.
- [49] Sienko, M.J., 1959. Thallium-Tungsten Bronze: A Solid State Defect Structure¹. Journal of the American Chemical Society, 81, 5556–5559.
- [50] Conroy, L.E., Yokokawa, T., 1965. The preparation and properties of a barium tungsten bronze. Inorganic Chemistry, 4, 994–996.
- [51] Bither, T.A., Gillson, J.L., Young, H.S., 1966. Synthesis of molybdenum and tungsten bronzes at high pressure. Inorganic Chemistry, 5, 1559–1562.
- [52] Conroy, L.E., 1977. The preparation and characterization of a sodium tungsten bronze - An inorganic experiment. Journal of Chemical Education, 54, 45–49.
- [53] Hammond, C., 2009. The Basics of Crystallography and Diffraction: Third Edition, 3rd edition. ed. Oxford University Press, Oxford ; New York.
- [54] Hägg G., Magnéli, A., 1954. Review on Pure and Applied Chemistry (Australia), 4, 235.
- [55] Labbe, P., 1992. Tungsten Oxides, Tungsten Bronzes and Tungsten Bronze-Type Structures. Key Engineering Materials 68, 293.
- [56] Magnéli, A., Virtanen, A.I., Olsen, J., Virtanen, A.I., Sörensen, N.A., 1953. Studies on the Hexagonal Tungsten Bronzes of Potassium, Rubidium, and Cesium. Acta Chemica Scandinavica, 7, 315–324.
- [57] Gier, T.E., Pease, D.C., Sleight, A.W., Bither, T.A., 1968. New Lithium, Ammonium, and Tin Hexagonal Tungsten Bronzes Prepared Hydrothermally. Inorganic Chemistry, 7, 1646–1647.

- [58] Slade, R.C.T., West, B.C., Ramanan, A., David, W.I.F., Harrison, W.T.A., 1989. The structure of $\text{Li}_x\text{K}_y\text{WO}_3$. A powder neutron diffraction study. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, 26, 15–22.
- [59] Figlarz, M., 1989. New oxides in the $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ system. *Progress in Solid State Chemistry*, 19, 1–46.
- [60] Kihlberg, L., Hussain, A., 1979. Alkali metal location and tungsten off-center displacement in hexagonal potassium and cesium tungsten bronzes. *Materials Research Bulletin*, 14, 667–674.
- [61] Pye, M.F., Dickens, P.G., 1979. A structural study of the hexagonal potassium tungsten bronze, $\text{K}_{0.26}\text{WO}_3$. *Materials Research Bulletin*, 14, 1397–1402.
- [62] Labbé, P., Goreaud, M., Raveau, B., Monier, J.C., 1978. Etude comparative des structures M_xWO_3 de type bronze hexagonal. I. Analyse structurale des bronzes de composition $\text{M}_{0.30}\text{WO}_3$. Stéréochimie des éléments $\text{M} = \text{RbI}$, TlI et InI . *Acta Crystallographica Section B*, 34, 1433–1438.
- [63] Wechter, M.A., Shanks, H.R., Carter, G., Ebert, G.M., Guglielmino, R., Voigt, A.F., 1972. Use of metal tungsten bronze electrodes in chemical analysis. *Analytical Chemistry*, 44, 850–853.
- [64] Nedić, Z., 2016. Dobijanje i karakterizacija fosforvolframovih bronzi dopiranih jonima litijuma, magnezijuma i europijuma. The preparation and characterization of phosphoroustungsten bronzes doped with lithium, magnesium and europium ions.
- [65] Christopoulos, J.A., 1972. Electrolytic Preparation and Evaluation of Tungsten Bronzes. Army Electronics Command Fort Monmouth NJ.
- [66] Šepa, D.B., Damjanovic, A., Bockris, J.O. 'M., 1967. Sodium tungsten bronzes as electrodes for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 12, 746–747.
- [67] Banks, E., Wold, A., 1967. Oxide Bronzes in "Preparative inorganic reactions".
- [68] Wadsley, A.D., 1964. Inorganic non-stoichiometric compounds.
- [69] Damjanovic, A., Sepa, D., Bockris, J., 1968. Electrocatalysis by the bronzes of the electrodic reduction of oxygen to water. *Journal of the Research Institute for Catalysis Hokkaido University*, 16, 1–17.
- [70] Yang, G., Hu, D., Yang, C., Qi, Y., Liu, B., Chen, H., Zhang, L., Cui, Y., Yao, X., Takats, V., 2021. Alkali metal tungsten bronze-doped energy-saving glasses for near-infrared shielding applications. *Ceramics International*, 47, 31122–31129.
- [71] Xin, Y., Zhou, H., Ni, X., Pan, Y., Zhang, X., Zheng, J., Bao, S., Jin, P., 2015. The optical properties of low infrared transmittance WO_{3-x} nanocrystal thin films prepared by DC magnetron sputtering under different oxygen ratios. *RSC Advances*, 5, 57757–57763.

- [72] Sun, C., Liu, J., Chao, L., 2020. Theoretical analysis on optical properties of $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ nanoparticles with different sizes, shapes and structures. *Materials Letters*, 272, 127847.
- [73] Takeda, H., Adachi, K., 2007. Near Infrared Absorption of Tungsten Oxide Nanoparticle Dispersions. *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 4059–4061.
- [74] Song, X., Liu, J., Shi, F., Fan, C., Ran, S., Zhang, H., Zou, Z., 2020. Facile fabrication of K_mCsnWO_3 with greatly improved near-infrared shielding efficiency based on W^{5+} -induced small polaron and local surface plasmon resonance (LSPR) modulation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 218, 110769.
- [75] Giroult, J.P., Goreaud, M., Labbé, P., Raveau, B., 1980. $\text{Rb}_x\text{P}_8\text{W}_{32}\text{O}_{112}$: a tunnel structure built up from ReO_3 -type blocks and P_2O_7 groups. *Acta Crystallographica B*, 36, 2570–2575.
- [76] Vujković, M., Nedić, Z., Tančić, P., Aleksić, O.S., Nikolić, M.V., Mioč, U., Mentus, S., 2016. Electrochemical lithiation/delithiation kinetics and capacity of phosphate tungsten bronze and its chemically pre-lithiated derivatives in aqueous solutions. *Journal of Materials Science*, 51, 2481–2489.
- [77] Broyde, B., 1968. Tungsten bronze fuel cell catalysts. *Journal of Catalysis*, 10, 13–18.
- [78] Patent US Appl.No. 11/125, 316, filed 10 May 2005.
- [79] Castel, E., Veber, P., Albino, M., Velázquez, M., Pechev, S., Denux, D., Chaminade, J.-P., Maglione, M., Josse, M., 2012. Crystal growth and characterization of tetragonal tungsten bronze FerroNiobates $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$. *Journal of Crystal Growth*, 340, 156–165.
- [80] Tsuyumoto, I., Kudo, T., 1996. Humidity sensor using potassium hexagonal tungsten bronze synthesized from peroxo-pokytungstic acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 30, 95–99.
- [81] Martínez-de la Cruz, A., Longoria Rodríguez, F.E., González, L.T., Torres-Martínez, L.M., 2007. Behavior of the monophosphate tungsten bronzes $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m=7$ and 8) in the course of electrochemical lithium insertion. *Electrochimica Acta*, 52, 6490–6495.
- [82] Martínez-de la Cruz, A., Longoria Rodríguez, F.E., 2008. Features of the electrochemical lithium insertion into monophosphate tungsten bronzes $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m=9$ and 10). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 830–834.
- [83] Wassermann, K., Pope, M.T., Salmen, M., Dann, J.N., Lunk, H.-J., 2000. Thermal Degradation of Polyoxotungstates—An Effective Method for the Preparation of Tungsten Bronzes. *Journal of Solid State Chemistry*, 149, 378–383.
- [84] Martínez-de la Cruz, A., Longoria Rodríguez, F.E., 2009. Electrochemical lithium insertion in $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($2 \leq m \leq 10$): Relation among the electrochemical insertion process and structural features. *Electrochimica Acta*, 54, 3176–3183.
- [85] Teweldemedhin, Z.S., Ramanujachary, K.V., Greenblatt, M., 1991. Magnetic and electronic transport properties of the monophosphate tungsten bronze $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, $m = 2$. *Journal of Solid State Chemistry*, 95, 21–28.

- [86] Longoria Rodríguez, F.E., Martínez-de la Cruz, A., López Cuéllar, E., 2006. Behavior of the monophosphate tungsten bronzes $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_2m$ ($m=4$ and 6) in electrochemical lithium insertion. *Journal of Power Sources*, Special issue including selected papers presented at the International Workshop on Molten Carbonate Fuel Cells and Related Science and Technology 2005 together with regular papers, 160, 1314–1319.
- [87] Voncken, J., 2016. *The Rare Earth Elements - An Introduction*.
- [88] Bünzli, J.-C.G., McGill, I., 2018. Rare Earth Elements, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society, 1–53.
- [89] Choppin, G. R. & Rizkalla, E. N. (1994). "Solution chemistry of actinides and lanthanides" in: *Handbook of the physics and chemistry of rare earths* (eds. K.A. Gschneider, L. Eyrting, G.R. Choppin, G.R. Lander) Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 559–589.
- [90] Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 32, 751–767.
- [91] Bünzli, J.-C.G., 2016. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 50, 141–176.
- [92] Ogasawara, K., Watanabe, S., Toyoshima, H., Brik, M.G., 2007. Chapter 231 First-principles calculations of $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ transition spectra. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 37, 1–59.
- [93] Vleck, J.H.V., 1932. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, First Edition. ed. Oxford University Press.
- [94] Carnall, W.T., 1979. Chapter 24 The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 3, 171–208.
- [95] Haque, N., Hughes, A., Lim, S., Vernon, C., 2014. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact Resources, 3, 614–635.
- [96] Zhao, H., Xia, J., Yin, D., Luo, M., Yan, C., Du, Y., 2019. Rare earth incorporated electrode materials for advanced energy storage. *Coordination Chemistry Reviews*, 390, 32–49.
- [97] Höpfe, H.A., 2009. Recent developments in the field of inorganic phosphors. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, 48, 3572–3582.
- [98] Mara, D., Artizzu, F., Goura, J., Jayendran, M., Bokic, B., Kolaric, B., Verbiest, T., Van Deun, R., 2022. Molecular Dysprosium Complexes for White-Light and Near-Infrared Emission Controlled by the Coordination Environment. *Journal of Luminescence*, 243, 118646.
- [99] Mara, D., Pilia, L., Steen, M.V. de, Miletto, I., Zeng, M., Hecke, K.V., Serpe, A., Deplano, P., Deun, R.V., Artizzu, F., 2021. Single-component panchromatic white light generation, and

tuneable excimer-like visible orange and NIR emission in a Dy quinolinolate complex. *Journal of Materials Chemistry C*, 9, 15641–15648.

[100] Yang, Y., Chen, L., Jiang, F., Yu, M., Wan, X., Zhang, B., Hong, M., 2017. A family of doped lanthanide metal–organic frameworks for wide-range temperature sensing and tunable white light emission. *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 1981–1989.

[101] Liu, J., González, E.Q., Kaczmarek, A.M., Deun, R.V., 2018. Dual-mode upconversion and downshifting white-light emitting Ln³⁺:Gd₂W₂O₉ materials. *New Journal of Chemistry*, 42, 2393–2400.

[102] Dufaye, M., Duval, S., Stoclet, G., Mara, D., Van Deun, R., Loiseau, T., 2020. Synthesis and Structural Characterization of Lanthanide-Containing Polytungsto-antimonate [Sb₃(μ₃-O)₂Ln(H₂O)Ln(H₂O)₂₂(SbW₁₀O₃₇)₂(SbW₈O₃₁)₂]₂₂-Molecules Deriving from the Decomposition of the [Sb₈W₃₆O₁₃₂]₂₄-Macroanion. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 3837–3845.

[103] Fu, Q., Saltsburg, H., Flytzani-Stephanopoulos, M., 2003. Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts. *Science*, 301, 935–938.

[104] Murray, E.P., Tsai, T., Barnett, S.A., 1999. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. *Nature*, 400, 649–651.

[105] Primo, A., Marino, T., Corma, A., Molinari, R., García, H., 2011. Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting by Minute Amounts of Gold Supported on Nanoparticulate CeO₂ Obtained by a Biopolymer Templating Method. *Journal of American Chemical Society*, 133, 6930–6933.

[106] Feng, X., Sayle, D.C., Wang, Z.L., Paras, M.S., Santora, B., Sutorik, A.C., Sayle, T.X.T., Yang, Y., Ding, Y., Wang, X., Her, Y.-S., 2006. Converting ceria polyhedral nanoparticles into single-crystal nanospheres. *Science*, 312, 1504–1508.

[107] Deng, X., Ge, J., 2020. Global wind power development leads to high demand for neodymium praseodymium (NdPr): A scenario analysis based on market and technology development from 2019 to 2040. *Journal of Cleaner Production*, 277, 123299.

[108] Cavalli, E., Esposito, L., Bettinelli, M., Speghini, A., Ivanovskikh, K.V., Hughes-Currie, R.B., Jong, M. de, 2014. YAG:Pr³⁺ transparent ceramics for applications in photonics: synthesis and characterization. *Materials Research Express*, 1, 045903.

[109] Ran, R., Zhang, H., Wu, X., Fan, J., Weng, D., 2014. Structure and oxygen storage capacity of Pd/Pr/CeO₂-ZrO₂ catalyst: effects of impregnated praseodymia. *Journal of Rare Earths*, 32, 108–116.

[110] Kolar-Anić, Lj., Anić, S., Vukojević, V., 2004. *Dinamika nelinearnih procesa: od monotone do oscilatorne evolucije*, 1. izd. ed. Fakultet za fizičku hemiju, Beograd.

[111] Sagués, F., Epstein, I.R., 2003. Nonlinear chemical dynamics. *Dalton Transactions* 1201–1217.

- [112] Noyes, R.M., Field, R.J., 1974. Oscillatory Chemical Reactions. Annual Review of Physical Chemistry, 25, 95–119.
- [113] Bray, W.C., 1921. A PERIODIC REACTION IN HOMOGENEOUS SOLUTION AND ITS RELATION TO CATALYSIS. Journal of American Chemical Society, 43, 1262–1267.
- [114] Epstein, I.R., Pojman, J.A., 1998. An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos, 1st edition. ed. Oxford University Press, New York.
- [115] Prigogine, I., 1968. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, 3rd edition. ed. Wiley, New York.
- [116] Glansdorff, P., Prigogine, I., 1971. Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations. Wiley-Interscience.
- [117] Krasnosel'skii, M.A., Pokrovskii, A.V., 2012. Systems with Hysteresis. Springer Science & Business Media.
- [118] Minorsky, N., 1974. Nonlinear Oscillations. Krieger Pub Co, Malabar, Fla.
- [119] Curtiss, C.F., Hirschfelder, J.O., 1952. Integration of Stiff Equations*. Proceedings of the National Academy of Sciences 38, 235–243. <https://doi.org/10.1073/pnas.38.3.235>
- [120] Keizer, J., Fox, R.F., 1974. Qualms Regarding the Range of Validity of the Glansdorff-Prigogine Criterion for Stability of Non-Equilibrium States. Proceedings of the National Academy of Sciences 71, 192–196.
- [121] Pacault, A., Ouyang, Q., De Kepper, P., 1987. Bistable and oscillating chemical reactions. Journal of Statistical Physics, 48, 1005–1016.
- [122] Belousov, P. B., Periodiceski Deistvujušaja Reakcija i ee Mehanizm 1951 (Izd-vo GGU: Gorkij).
- [123] Belousov, P.B. (1959) A Periodic Reaction and Its Mechanism. Collection of Short Papers on Radiation Medicine for 1958. Meditsina Publishers, Moscow, 1, 145.
- [124] Bray, W.C., Liebhafsky, H.A., 1931. Reactions Involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion I. Journal of American Chemical Society, 53, 38–44.
- [125] Briggs, T.S., Rauscher, W.C., 1973. An oscillating iodine clock. Journal of Chemical Education, 50, 496.
- [126] Liebhafsky, H.A., 1931. Reactions Involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion IV. The Oxidation of Iodine to Iodate Ion by Hydrogen Peroxide. Journal of American Chemical Society, 53, 2074–2090.
- [127] Woodson, J.H., Liebhafsky, H.A., 1969. Iodide-selective electrodes in reacting and in equilibrium systems. Analytical Chemistry, 41, 1894–1897.

- [128] Liebhafsky, H.A., 1931. Reactions Involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion III. The Reduction of Iodate Ion by Hydrogen Peroxide. *Journal of American Chemical Society*, 53, 896–911.
- [129] Matsuzaki, I., Woodson, J.H., Liebhafsky, H.A., 1970. pH and Temperature Pulses during the Periodic Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 43, 3317.
- [130] Anić, S., Kolar-Anić, L.Z., 1988. Kinetic aspects of the Bray–Liebhafsky oscillatory reaction. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 84, 3413–3421.
- [131] Anić, S., Stanisavljev, D., Krnajska Belovljev, G., Kolar-Anić, Lj., 1989. Examination of the Temperature Variations on the Bray-Liebhafsky Oscillatory Reaction. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 93, 488–491.
- [132] Pechenkin, A., 2009. B P Belousov and his reaction. *Journal of Biosciences*, 34, 365–371.
- [133] Field, R.J., Koros, E., Noyes, R.M., 1972. Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system. *Journal of American Chemical Society*, 94, 8649–8664.
- [134] Field, R.J., 1972. A reaction periodic in time and space. A lecture demonstration. *Journal of Chemical Education*, 49, 308.
- [135] De Kepper, P.; Pacault, A.; Rossi, A. *C. R. Hebd. Acad. Sci., Ser. C* 1976, 282C, 199–204.
- [136] Pacault, A.; De Kepper, P.; Hanusse, P.; Rossi, A. *Ibid.* 1975, ZSIC, 215-220
- [137] De Kepper, P.; Pacault, A. *Ibid.* 1978, 286C, 437–441.
- [138] Roux, J.-C., Vidal, C., 1979. Quantitative Study of a Chemical Oscillation, in: Pacault, A., Vidal, Christian (Eds.), *Synergetics, Springer Series in Synergetics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 47–50.
- [139] J. C. Roux and C. Vidal, *Nouv. J. Chim.* 3, 247 (1979)
- [140] A. Pacault, P. De Kepper, P. Hanusse, and A. Rossi, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* 282, 215 (1978).
- [141] De Kepper P., thesis, Bordeaux, (1978).
- [142] Boissonade, J., De Kepper, P., 1980. Transitions from bistability to limit cycle oscillations. Theoretical analysis and experimental evidence in an open chemical system. *Journal of Physical Chemistry*, 84, 501–506.
- [143] Kim, K.-R., Lee, D.J., Shin, K.J., 2002. A simplified model for the Briggs–Rauscher reaction mechanism. *Journal of Chemical Physics*, 117, 2710–2717.

- [144] Cooke, D.O., 1979. Iodine concentration behaviour of the hydrogen peroxide-iodic acid-manganese(II)-malonic acid oscillating system. *Inorganica Chimica Acta*, 37, 259–265.
- [145] Cooke, D.O., 1980. On the effect of copper (II) and chloride ions on the iodate-hydrogen peroxide reaction in the presence and absence of manganese (II). *International Journal of Chemical Kinetics*, 12, 671–681.
- [146] Cooke, D.O., 1980. The hydrogen peroxide-iodic acid-manganese (ii)-acetone oscillating system: Further observations. *International Journal of Chemical Kinetics*, 12, 683–698.
- [147] Noyes, R.M., Furrow, S.D., 1982. The oscillatory Briggs-Rauscher reaction. 3. A skeleton mechanism for oscillations. *Journal of American Chemical Society*, 104, 45–48.
- [148] Aljović, I., Gojak-Salimović, S. (2017). Evaluation of the antioxidant activity of ferulic, homovanillic and vanillic acids using the Briggs-Rauscher oscillating reaction method, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina/Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine*, 49, 35–38.
- [149] Cervellati, R., Renzulli, C., Guerra, M.C., Speroni, E., 2002. Evaluation of antioxidant activity of some natural polyphenolic compounds using the Briggs-Rauscher reaction method. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 50, 7504–7509.
- [150] Ullah, S., Hu, G., Ur Rahman, M., Hayat, A., Rehman, A., Ullah, I., Ahmad, A., Uddin, W., Ma, W., Fang, Z., Nawabi, M., Ullah, R., Song, J., Baluchistan, P., 2019. Evaluation of Antioxidants Activity of Some Natural Polyphenolic Compounds By using Briggs-Rauscher Reaction. *International journal of electrochemical science*, 14, 10176–10186.
- [151] Kljusurić, J.G., Djaković, S., Kruhak, I., Ganić, K.K., Komes, D., Kurtanjek, Ž., 2005. Application of Briggs-Rauscher reaction for measurement of antioxidant capacity of Croatian Wines. *Acta Alimentaria*, 34, 483–492.
- [152] Hu, J., Hu, G., Song, J., Fang, Z., Shen, X., Hu, L., 2016. Determination of Butylated Hydroxyanisole by Briggs-Rauscher Oscillating Reaction Catalyzed by a Macrocyclic Nickel (II) Complex. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 63, 572–579.
- [153] Uddin, W., Ullah, S., Rehman, S., Hu, G., Nawabi, M., Fang, Z., Sardar, S., Ullah, R., 2019. Determination of p-Coumaric Acid by Using a Briggs- Rauscher Oscillating System.
- [154] Uddin, W., Hu, G., Sun, X., Ullah, S., Sardar, S., Wangning, Z., Nawabi, M.Y., 2018. Determination of Morin by Using a Briggs-Rauscher Oscillator. *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 598–609.
- [155] Hu, G., Zeng, Q., Hu, Y., Shen, X., Song, J., 2014. Determination of eugenol by using a Briggs-Rauscher system catalyzed by a macrocyclic nickel (II) complex. *Electrochimica Acta*, 136, 33–40.

- [156] Zhang, W., Uddin, W., Hu, G., Hu, L., Fang, Z., 2018. Identification of four isomers of Dihydroxynaphthalene by using a Briggs-Rauscher oscillating system. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823, 378–387.
- [157] Uddin, W., Hu, G., Hu, L., Hu, Y., Fang, Z., Ullah, R., Sun, X., Zhang, Y., Song, J., 2017. Identification of two aromatic isomers between 2- and 3-hydroxy benzoic acid by using a Briggs-Rauscher oscillator. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 803.
- [158] Uddin, W., Hu, G., Hu, L., Hu, Y., Fang, Z., Ullah, S., Sun, X., Shen, X., Song, J., 2017. Identification of Two Positional Isomers between Ortho-Vanillin and Para-Vanillin by their Inhibitory Effects on a Briggs-Rauscher Oscillator. *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 4193–4203.
- [159] Zhou, Y., Uddin, W., Hu, G., 2021. Kinetic identification of three metal ions by using a Briggs-Rauscher oscillating system. *Microchemical Journal*, 160, 105617.
- [160] Zhang, L., Uddin, W., Hu, G., Shen, X., Hu, L., 2021. A method to distinguish halide ions by using a Briggs-Rauscher reaction. *Microchemical Journal*, 168, 106380.
- [161] Pagnacco, M.C., Maksimović, J.P., Mudrinić, T.M., Mojović, Z.D., Nedić, Z.P., 2019. Briggs-Rauscher reaction as a novel electrochemical detector for phosphate tungsten and phosphate molybdenum bronzes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 849, 113369.
- [162] Maksimovic, T., Maksimovic, J., Joksovic, L., Nedic, Z., Pagnacco, M., 2018. Oscillatory reaction as a system detector for doped and undoped phosphate tungsten bronzes. *Hemijaska Industrija*, 72, 275–283.
- [163] Maksimović, T.V., Maksimović, J.P., Tančić, P.I., Potkonjak, N.I., Nedić, Z.P., Joksović, L.G., Pagnacco, M.C., 2021. A Possible Connection between Phosphate Tungsten Bronzes Properties and Briggs-Rauscher Oscillatory Reaction Response. *Science of Sintering* 53.
- [164] Pagnacco, M., Maksimović, J., Mudrinić, T., Banković, P., Nedić-Vasiljević, B., Milutinović-Nikolić, A., 2020. Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction as “Fingerprint” for Bentonite Identification: The Fine-Tuning of Oscillatory Dynamics with Addition of Clay. *Chemistry Select*, 5, 8137–8141.
- [165] Mioč, U., Colomban, Ph., Novak, A., 1990. Infrared and Raman study of some heteropolyacid hydrates. *Journal of Molecular Structure*, 218, 123–128.
- [166] Weast, R.C., CRC, 1975. *CRC Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press, Cleveland, Ohio.
- [167] Nakamura, O., Ogino, I., Kodama, T., 1981. Temperature and humidity ranges of some hydrates of high-proton-conductive dodecamolybdophosphoric acid and dodecatungstophosphoric acid crystals under an atmosphere of hydrogen or either oxygen or air. *Solid State Ionics*, 3–4, 347–351.
- [168] Mohapatra, S.K., Boyd, G.D., Storz, F.G., Wagner, S., Wudl, F., 1979. Application of Solid Proton Conductors to WO₃ Electrochromic Displays. *Journal of Electrochemical Society*, 126, 805.

- [169] <https://www.ursinus.edu/academics/chemistry/facilities-and-laboratories/instrument-instructions/ta-instruments-sdt-2960-dsc-and-tga/>
- [170] Milosavljević, S. M., 1994. Strukturne instrumentalne metode. Beograd, Hemijski fakultet, 1-583.
- [171] Vuković, N., 2023. Instrumentalne strukturne metode 1. Prirodno-matematički fakultet Univerzitet u Kragujevcu. ISBN: 978-86-6009-093-7.
- [172] Garvey, R., Least-square Unit Cell Refinement (Version 86.2) Dept. Of Chemistry, North Dakota State University, 1987.
- [173] <https://www.rigaku.com/de/products/xrd/ultima>
- [174] <https://caeonline.com/buy/scanning-electron-microscopes/jeol-jsm-840a/293592718>
- [175] https://www.researchgate.net/figure/SEM-EDX-Jeol-JSM-6610LV_fig3_337873059
- [176] <https://www.labx.com/item/thermo-icap-6500-duo-icap-spectrometer-with-chiller/ESS-119554-334888567750>
- [177] <https://www.edinst.com/products/fls920-upgrades/>
- [178] Laye, P.G., Warrington, S.B., Group, T.M., Heal, G.R., Price, D.M., Wilson, R., 2002. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. The Royal Society of Chemistry.
- [179] Jović B., 2021. Infracrvena spektroskopija. Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet.
- [180] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2017. Principles of instrumental analysis. Cengage learning.
- [181] Moore, L., Dutta, I., Wheaton, B., Stapleton, E., Parysek, R., Aitken, B., 2020. A new identification of the conducting phase in tungsten-titanium-phosphate glass-ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 103, 3552–3561.
- [182] Loopstra, B.O., Boldrini, P., 1966. Neutron diffraction investigation of WO₃. Acta Crystallographica, 21, 158–162.
- [183] Tančić, P.I., Spahić, D.N., Jovanović, D., Ćirić, A., Poznanović-Spahić, M., Vasić, N., 2021. Occurrences and characterization of alunite group minerals from the Lece-Radan Oligo-Miocene volcanic complex (Serbia). Geological Quarterly Vol. 65, No. 1.
- [184] Willauer, A.R., Palumbo, C.T., Fadaei-Tirani, F., Zivkovic, I., Douair, I., Maron, L., Mazzanti, M., 2020. Accessing the +IV Oxidation State in Molecular Complexes of Praseodymium. Journal of American Chemical Society, 142, 5538–5542.
- [185] Anenburg, M., Burnham, A., Hamilton, J., 2020. Quadrivalent praseodymium in planetary materials. American Mineralogist 105, 1802–1811.

- [186] Tančić, P., Dimitrijević, R., Poznanović Spahić, M., Pačevski, A., Sudar, S., 2012. Crystal Structure and Chemical Composition of Ludwigite from Vranovac Ore Deposit (Boranja Mountain, Serbia). *Acta Geologica Sinica*, 86.
- [187] Kremenović, A., Spasojević-de Biré, A., Dimitrijević, R., Sciau, P., Mioč, U.B., Colombari, P., 2000. Keggin's ion structural modification and expansion of dodecatungstophosphoric acid hexahydrate induced by temperature treatment: In situ X-ray powder diffraction and raman investigations. *Solid State Ionics*, 132, 39–53.
- [188] Tančić, P., Kremenović, A., Vulić, P., 2020. Structural dissymmetrization of optically anisotropic $\text{Grs}_{64\pm 1}\text{Adr}_{36\pm 1}\text{Sp}_2$ grandite from Meka Presedla (Kopaonik Mt., Serbia). *Powder Diffraction*, 35, 7–16.
- [189] Tančić, P., Kremenović, A., 2022. Rietveld crystal structure refinement of the natural rhombohedral grossular-andradite garnet from Serbia. *Geological Quarterly* Vol. 66, No. 1.
- [190] Shawky, M., El-Shereafy, E.-S., Ahmed, I., Shenouda, A., 2016. A Study on Synthesis and Characterization of Some (I -IV -VI) Groups Compounds for Solar Cells Energy Application.
- [191] Obradović, N., Fahrenholtz, W.G., Filipović, S., Corlett, C., Đorđević, P., Rogan, J., Vulić, P.J., Buljak, V., Pavlović, V.B., 2019. Characterization of MgAl_2O_4 sintered ceramics. *Science of Sintering*, 51, 363–376.
- [192] Milanović, S., Potkonjak, N., Mandušić, V., Čokeša, Đ., Hranisavljević, J., Kaluđerović, B., 2020. Antimicrobial effects of carbonaceous material functionalized with silver. *Science of Sintering*, 52, 87–95.
- [193] Davodi, R., Ardestani, M., Kazemi, A., 2020. Sinterability and characterization of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ metal and ceramic matrix composites processed by mechanical milling. *Science of Sintering*, 52, 245–255.
- [194] Stašić, J., Božić, D., 2020. The effect of synthesis of the starting powders on the properties of Cu-Ti-TiB_2 alloy obtained by laser melting. *Science of Sintering*, 52, 15–23.
- [195] Randin, J.-P., 1974. Inhibition Effects in the Electrochemical Reduction of Hydrogen Peroxide on Sodium Tungsten Bronzes. *Canadian Journal of Chemistry*, 52, 2542–2545.
- [196] Peroxides and Peroxide Compounds (Inorganic) In Van Nostrand's Scientific Encyclopedia, G. D. Considine (Ed.). John Wiley and Sons. Published Online; 2006.
- [197] Eckert RC. Delignification and Bleaching Process and Solution for Lignocellulosic Pulp with Peroxide in the Presence of Metal Additives. Can patent 1. 1982; 129: 161-161.
- [198] Suchy, M., Argyropoulos, D., 2001. Catalysis and Activation of Oxygen and Peroxide Delignification of Chemical Pulps: A Review, in: ACS Symposium Series, 2–43.
- [199] Venturello, C., D'Aloisio, R., Bart, J.C.J., Ricci, M., 1985. A New peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of

tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)phosphate(3-). *Journal of Molecular Catalysis*, 32, 107–110.

[200] Anić, S., Kostić, M., Ninić, M., Blagojević, S., Kolar-Anić, L., 2007. Activation energies as the validity criterion of a model for complex reactions that can be in oscillatory states. *Science of Sintering* 39, 77–83.

6. ПРИЛОГ

1. Термичка анализа

Термичка анализа (назива се још и термална или термијска анализа) представља заједнички назив за групу техника помоћу којих се врши анализа различитих хемијских и/или физичких особина узорка у функцији температуре, тако што се испитивани узорак загрева или хлади по одређеном температурском режиму, при чему је за добијање одговарајућих резултата потребно прецизно мерење температуре. Инструменти који се користе у термичкој анализи су опремљени термалном комором или пећи, где се регулација температуре обавља према изабраном програму, при чему се избор сензора заснива на особини узорка која се прати са променом температуре. Микровага се користи као сензор уколико се прати промена масе са променом температуре, док при мерењу топлоте неке физичке или хемијске промене, сензор бележи разлику температуре између узорка и одговарајућег референтног материјала. За мерење температуре узорка у овим инструментима користи се термопар. За израду термоаналитичких пећи користе се материјали који су отпорни на високе температуре и који могу брзо и прецизно да реагују на одговарајуће промене температуре, у зависности од тога да ли се врши загревање или хлађење. Осим тога, јако је важно да се пећи могу држати на константној температури у ситуацијама које то захтевају. У данашње време, мерења се најчешће изводе у динамичкој атмосфери различитих гасова, као што су инертни гасови попут азота, аргона или хелијума или се пак користе реактивни гасови који могу бити оксидујући или редукујући [178].

У неке од најзначајнијих техника термичке анализе убрајају се термогравиметријска анализа (TGA), диференцијална скенирајућа калориметрија (DSC), диференцијална термичка анализа (DTA), термомеханичка анализа (TMA) и анализа развијених гасова (EGA). Осврнућемо се на неке основне принципе TGA, DSC и DTA анализе, као и на симултану технику DSC-TGA, с обзиром да је она коришћена као једна од методи карактеризације одговарајућих соли хетерополи киселина (Ca-PWA, Ce-PWA и Pr-PWA) у оквиру ове докторске дисертације.

Техником термогравиметријске анализе (TGA) бележи се промена масе узорка у зависности од температуре. Као резултат TGA анализе добијамо одговарајућу криву, која представља зависност промене масе узорка од температуре и која служи за добијање информација о квантитативном саставу узорка, термичкој стабилности узорка или садржају адсорбованих гасова или лако испарљивих растварача. Техником диференцијалне термичке анализе (DTA) прати се промена температуре узорка у односу на референтни материјал у зависности од температуре, док се техником диференцијалне скенирајуће калориметрије (DSC) прати промена енталпије узорка, такође у односу на референтни материјал у зависности од температуре, при чему масе узорка и референтног материјала треба да буду приближних (готово истих) вредности. Као референтни материјал често се користи празан лончић, уколико је маса узорка испод 3 mg. Основне разлике између ове две технике су што је DTA прва развијена, некада је покривала већи опсег температуре мерења од DSC и једноставнија је. DTA и DSC криве се разликују по начину обраде добијених резултата. Наиме, код DTA анализе се одређују карактеристичне максималне и минималне температуре одређених трансформација и да ли су оне ендотермне или егзотермне, док се код DSC анализе врши квантитативна калориметријска анализа, одређивање енталпије топљења или испаравања или неке

друге трансформације узорка. Као резултат DTA/DSC анализе добијамо одговарајуће криве на којима се на ординати приказује температура, а на апсциси промена температуре или енталпије. Пикови на одговарајућим кривама јасно показују који процеси су у току мерења ендотермни, а који егзотермни. Пикови настају тако што, ако се током програмирањег загревања, у испитиваној супстанци одиграва неки егзотермни процес, температура мерне ћелије са узорком ће бити већа од температуре мерног материјала, док ће са друге стране, код ендотермних процеса температура мерне ћелије са узорком бити мања од температуре ћелије са референтним материјалом. Ендотермни пикови су показатељ испаравања (рецимо губитка воде у кристалохидратима или кристалног растварача), док су оштри егзотермни пикови најчешће показатељ да је дошло до кристализације узорка или промене његове кристалне структуре. Реакције разлагања такође могу бити егзотермне, посебно при високим температурама [178].

Постоје и симултане технике термичке анализе помоћу којих је могуће пратити и анализирати две или више различитих особина једног истог узорка истовремено. Најчешће коришћена симултана техника термичке анализе је DSC-TGA. Предности симултаних техника су што се резултати који се добијају услед различитих промена узрокованих истим процесом могу директно упоређивати, елиминација разлика које се могу јавити у случају два посебна мерења, а које потичу од различитих експерименталних услова, затим скраћено време анализе, као и мања потрошња узорка. Још једна предност симултаног мерења промене масе и промене енталпије узорка је могућност разликовања процеса термичке декомпозиције од физичких процеса који нису праћени променом масе (као што су нпр. промена кристалне структуре или топљење). Осим тога, резултати добијени употребом симултаних DSC-TGA мерења побољшавају разумевање термичког третмана узорка јер омогућавају прецизније тумачење процеса који се одвијају. Треба истаћи да и поред тога што су модерни симултани инструменти изузетно осетљиви и прецизни, по осетљивости и прецизности ће увек заостајати за инструментима који су предвиђени само за једну технику [178].

2. Инфрацрвена спектроскопија

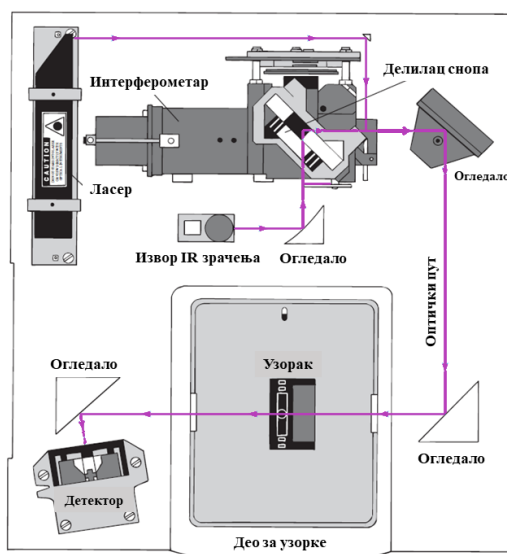
Уколико се сноп инфрацрвеног зрачења прво пропусти кроз простор испуњен неком супстанцом, која може бити у било ком агрегатном стању, а затим се ово зрачење оптичком призмом или решетком разложи на монохроматске компоненте, помоћу одговарајућег детектора се примећује да на одређеним фреквенцијама долази до већег или мањег слабљења јачине зрачења. До ове појаве долази због селективне апсорпције инфрацрвеног зрачења од стране молекула који са тим зрачењем долазе у додир [170]. Инфрацрвена спектроскопија проучава на који начин молекули апсорбују, рефлектују или пропуштају IR зрачење, напослетку га претварајући у топлоту [179]. Апсорпциони, емисиони и рефлексионни спектри молекула се објашњавају претпоставком да сви они настају као резултат различитих промена у енергији, услед прелаза молекула из једног вибрационог или ротационог енергетског стања у друго [180]. Графички приказ интензитета пропуштеног IR зрачења (трансмитанца) у функцији таласног броја представља инфрацрвени спектар [170].

На фреквенцијама на којима долази до апсорпције зрачења уочавају се одговарајући максимуми апсорпције, односно минимума пропустљивости. При интерпретацији спектра одговарајући сигнали (апсорпционе траке) посматрају се одозго надолу. Изглед IR спектра карактеристичан је за свако једињење понаособ, будући да је положај, облик, интензитет и број апсорпционих трака директно зависан од структуре молекула и присутних функционалних група у њему.

Главне предности ове врсте спектроскопије су брзо снимање спектра (неколико минута или чак секунди), једноставно руковање инструментима, висока осетљивост, релативно ниска цена инструмената, брза и кратка обука оператера и могућност снимања спектра без обзира на агрегатно стање узорака [170]. Све до раних 1980-их година прошлог века, уобичајени IR инструменти коришћени за регистровање IR спектра били су двозрачни или дифракциони IR спектроскопи. Насупрот томе данас се IR спектри уобичајено снимају FTIR спектроскопима. Код овог типа инструмената преко Michelson-овог интерферометра се региструје феномен интерферометрије, а помоћу рачунара обрађује сложена математичка формулација Fourier-ова трансформација [170, 171, 180]. FTIR инструменти имају бројне предности у односу на класичне двозрачне IR инструменте. Неке од предности су [171]:

- а) брже регистровање спектра,
- б) већа осетљивост (до $\approx 10^{-9}$ g; нема излазног разреда до детектора, па знатно већа количина зрачења стиже до детектора),
- в) значајно боља резолуција, односно мања моћ разлагања (чак до $\approx 0,005 \text{ cm}^{-1}$),
- г) бољи однос сигнал/шум,
- д) електронско извођење корекције преко спектра од примеса, преко рачунара,
- ђ) електронско формирање сопствених базарегистрованих спектра, преко рачунара,
- е) електронско поређење снимљених спектра са спектрима из база података, преко података,
- ж) могућност конструкције у форми лако преносивих уређаја до других лабораторија, индустријских постројења или локација где је извршено узорковање.

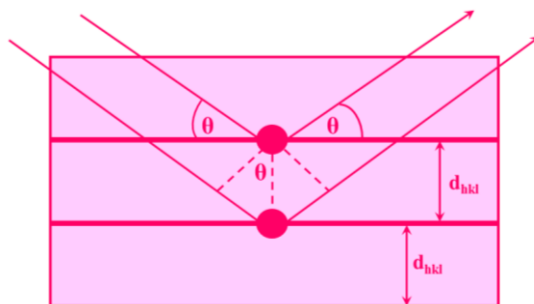
С обзиром да је за анализу узорака 6-PWA, Ca-PWA, Ca-PWB, Ce-PWA, Ce-PWB, Pr-PWA и Pr-PWB коришћен FTIR спектроскоп, објаснићемо његове главне компоненте и принцип рада. На Слици III је приказана шема класичног FTIR спектроскопа. Рад FTIR инструмената се заснива на Michelson-овом (Мајклсоновом) интерферометру. У оваквом типу инструмената, зрачење свих фреквенција са извора инфрацрвеног зрачења се рефлектује у интерферометар, што се подешава померањем левог покретног огледала. Подешено зрачење се затим рефлектује са два огледала, која се налазе са десне стране, кроз узорак који се налази у делу за узорак на дну спектрометра. Након проласка кроз узорак, зрачење пада на претварач, који је повезан са системом за прикупљање података који бележи сигнал и смешта га у меморију рачунара као интерферограм.



Слика III. Шематски приказ класичног FTIR спектроскопа [180]

3. Рендгенска дифракција праха

Рендгенски зраци представљају електромагнетне таласе, са таласним дужинама у распону од 0,01 до 10 nm, односно покривају област спектра између UV и γ -зрачења. Особине рендгенских зрака су висока енергија, висока фреквенција и мала таласна дужина. С обзиром да је таласна дужина X зрачења пропорционална величини атома, ово зрачење се користи за утврђивање структурног распореда атома у молекулима различитих материјала. Рендгенска дифракција, XRD (скраћено од енглеске речи X Ray Diffraction), представља технику неструктивне хемијске анализе, која почива на употреби X-зрака и њиховој дифракцији (расејању). Дифракција рендгенских зрака је приказана на Слици 2П. Отац и син, физичари, *William Henry Bragg* и *William Lawrence Bragg* су објаснили расејавање рендгенских зрака као рефлексију зрака са равни кристалне решетке, посматрајући ове равни као огледала. Равни се међусобно налазе на међупланарном растојању d_{hkl} , где су h k и l *Miller-ови* индекси равни. Поставили су неопходан услов за појачавање интензитета рефлектованог зрачења, који је у складу са овим моделом и назива се Bragg-ов закон дифракције, $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$, у коме је λ таласна дужина рендгенских зрака, n је цео број и уједно означава ред рефлексије, θ је упадни угао зрака у односу на кристалографске равни.



Слика 2П. Рефлектовање рендгенских зрака са кристалографских равни: Bragg-ов закон дифракције [53]

Рендгенска дифракција праха, XRPD (скраћено од енглеске речи X Ray Powder Diffraction), представља на неки начин подметоду XRD-а, која се користи за анализирање, карактеризацију и идентификацију поликристалних материјала. Такође се може користити за разликовање кристалних фаза, чак и у случајевима када имају исти хемијски састав. Применом монохроматског зрачења, код ког је константна таласна дужина, променом упадног угла под којим рендгенски зраци падају на узорак, може се постићи услов за дифракцију зрака са различитих равни. Монохроматско зрачење се добија помоћу монохроматора или филтера, који такође представљају кристале, а постављају се на пут рендгенским зрацима.

Инструмент који се користи у рендгенској дифракцији праха се зове дифрактометар за прах, чија шема и принцип рада су приказани на Слици 3П. За добијање рендгенских зрака користи се рендгенска цев*, при чему зраци пре него што

*Рендгенска цев представља стаклену цев са прозорима од берилијума, кроз којњ зрачење излази. Треба истаћи да је рендгенска цев под вакуумом. У рендгенској цеви се налазе катода, која се најчешће израђује од волфрама, као и анода, која се израђује од бакра или молибдена и на коју се процесом галванизације слој метала попут хрома, мангана или гвожђа, како би се добило зрачење одређене таласне дужине. Катода се загрева док не дође до усијања, што за резултат има емисију термалних електрона, који се крећу од катоде ка аноди, где долази до убрзања ових електрона. Енергија поменутих електрона је довољно јаког

дођу до узорка пролазе кроз дивергентни прорез, односно тзв. систем *Soller-ових* прореза, који спречавају бочно расипање снопа зрака. Тако сужени рендгенски зраци падају на узорак под углом θ , након чега долази до њихове дифракције. Дифраковани зраци затим пролазе кроз пријемни прорез, тзв. прорез за усмеравање снопа зрака, пролазе кроз монохроматор и стижу до детектора. Дифраковани сноп зрака и детектор се налазе под углом 2θ у односу на упадни сноп зрака. Детектор бележи промену интензитета дифракованог зрачења, тачније директно мери број дифракованих фотона. Регистровани подаци се софтверски обрађују, а као резултат добијамо дијаграм зависности интензитета зрачења од угла 2θ , који се назива дифрактограм праха.



Слика 3П. Дифрактометар за прах

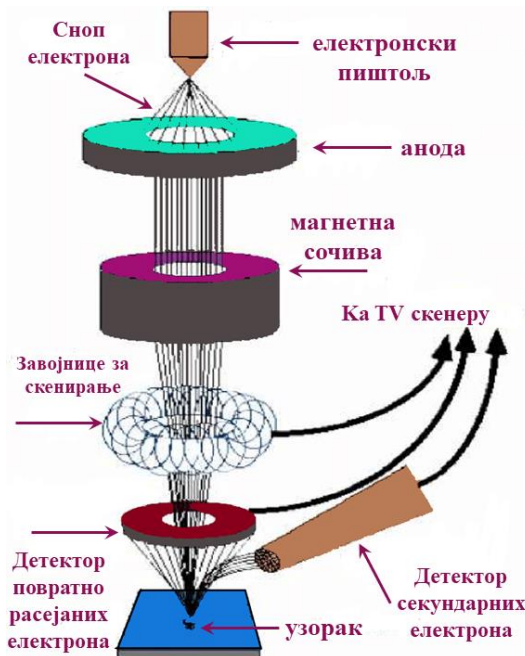
Дифрактограм чине пикови, који се одликују интензитетом и ширином на полувисини. На x -оси се налази положај пика, одређен углом 2θ , израженим у степенима, а на y -оси је интензитет, изражен бројним вредностима. Положаји и интензитет пикова служе за идентификацију одређене фазе или више њих, као и за одређивање њихове структуре.

4. Скенирајућа електронска микроскопија

Скенирајућа електронска микроскопија, SEM (од енглеске речи Scanning Electron Microscopy) представља релативно младу методу, која се заснива на употреби скенирајућег електронског микроскопа [180]. Овај микроскоп, као и сви електронски микроскопи, користи сноп електрона, уместо снопа светлости тако да се скенирање површине остварује прелажењем снопа примарних електрона преко површине узорка. При контакту узорка и снопа примарних електрона долази до стварања сигнала који се бележи, односно слику стварају секундарни електрони избијени са површине скенираног узорка. Мала таласна дужина примарних електрона омогућава постизање много веће моћи разликовања. Скенирајући електронски микроскоп има способност увеличавања од 10 до 100 000 пута [180]. Главне предности SEM-а су висока резолуција, могућност 9коришћења у микроанализи, припрема узорка за снимање је минимална, једноставан је за руковање. Подаци који се добијају су у дигиталном облику, што олакшава њихов трансфер и тумачење. Шема SEM инструмента је приказана на Слици 4П. Узорак, који

интензитета да избије електроне из унутрашњих љуски неког метала од ког је анода направљена. При контакту електрона са анодом долази до емитовања енергије одређене таласне дужине, која се трансформише у „бело зрачење“, а потом ово зрачење пролази кроз берилијумске прозоре на рендгенској цеви. Како би се анода сачувала од могућих оштећења због прегревања, обично је направљен систем хлађења кроз који струји вода.

се налази на одговарајућој подлози у комори микроскопа се скенира усмереним снопом електрона. Извор електрона је катода, која се налази у емисионој комори. Под високим напонем између катоде и аноде, електрони добијају убрзање и помоћу магнетних сочива се усмеравају на површину узорка. При удару електрона у површину узорка, долази до избијања секундарних електрона са површине узорка и на тај начин добијамо слику.



Слика 4П. Шема скенирајућег електронског микроскопа [190]

Једна од јако важних особина скенирајућег електронског микроскопа је да му се може додати EDX детектор (од енглеске речи Energy Disperzive X-ray), како би се проширила његова употреба не само за квалитативну, већ и за квантитативну анализу испитиваног узорка.

5. Луминисценција

Луминисценција представља емисију електромагнетног зрачења, како светлости тако и ултраљубичастог и инфрацрвеног зрачења, које није побуђено топлотним процесима, већ је последица апсорпције енергије у неком другом облику [180].

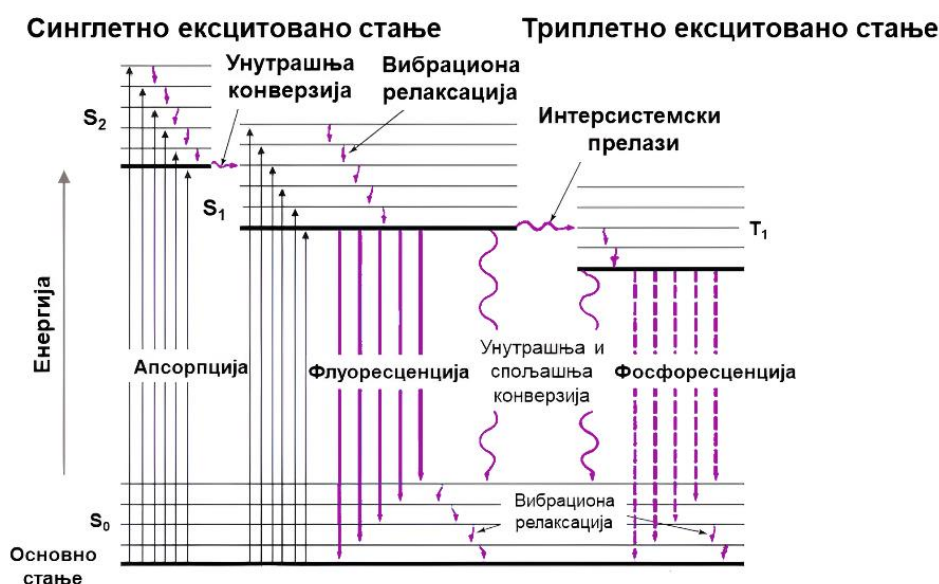
Луминисценција је заједнички назив за низ физичких и хемијских процеса који за коначан исход имају емисију зрачења. Назив је добила спајањем две латинске речи: *lumen*-што значи светлост + *escent*-што значи слабо дејство. С обзиром на чињеницу да се луминисценција јавља на свим температурама, често се назива и хладним зрачењем. По начину побуђивања, луминисценција се дели на [180]:

1. Фотолуминисценцију (PL-од енглеске речи PhotoLuminescence), која обухвата флуоресценцију и фосфоресценцију, код којих се побуђивање (ексцитација) врши апсорпцијом честица светлости-фотона.
2. Хемилуминисценцију, која се заснива на емисији зрачења побуђених врста које се формирају у току неке хемијске реакције.
3. Радиолуминисценцију, која настаје као последица деловања јонизујућег зрачења.
4. Триболуминисценцију, која представља емисију светлости изазвану ломљењем, дробљењем или трењем материјала.

5. Биолуминисценцију, која представља присуство светлости коју производе живи организми, као резултат одређених хемијских реакција у њиховим ћелијама или ткивима.
6. Сонолуминисценцију, која представља екстремно краткотрајну емисију светлости, која настаје када се микроскопски мехурићи у течности формирају и колапсирају* под дејством ултразвучних таласа.

Луминисцентне методе се одликују великом осетљивошћу, са границама детекције које су обично један до три реда величине ниже од оних које се срећу у апсорпционој спектроскопији [180].

Под појмом фотолуминисценције (PL) обично се подразумевају флуоресценција и фосфоресценција, код којих се побуђивање (ексцитација), као што је већ речено, врше апсорпцијом фотона. Међусобно се разликују по томе што електронски енергетски прелази одговорни за настанак флуоресценције не укључују промену спина електрона, до које долази код фосфоресценције.



Слика 5П. Дијаграм енергетских нивоа за фотолуминисцентни систем-тзв. Jablonski дијаграм [180]

Слика 5П представља енергетски дијаграм типичног фотолуминисцентног молекула, који се уобичајено назива Jablonski дијаграм** [180]. Основно синглетно стање, S_0 , је представљено пуном хоризонталном линијом. Пуне хоризонталне линије које се на Слици 5П налазе изнад линије основног синглетног стања представљају енергетске нивое за три ексцитована електронска стања. Две линије са леве стране представљају прво и друго електронско ексцитовано синглетно стање (S_1 и S_2), док пуна линија са десне стране представља енергију првог ексцитованог триплетног стања (T_1). Енергија првог ексцитованог триплетног стања је нижа од енергије првог ексцитованог

*Колапсирање се, у контексту сонолуминисценције, односи на брзо смањење величине микроскопских мехурића који настају у течности под дејством ултразвучних таласа. При колапсирању унутрашњост мехурића се нагло смањује, стварајући веома високе притиске и температуре унутар њих. Процес компресије мехурића доводи до емисије светлости.

**Jablonski дијаграм је име добио по Aleksanderu Jablonskom, пољском физичару који се посебно истакао у области атомско-молекулске оптике и луминисценције и због тога се сматра оцем луминисцентне спектроскопије.

синглетног стања. Екситована електронска стања молекула се формирају екситацијом спољашњих електрона, који се налазе у везивним или невезивним молекулским орбиталама, у антивезивне молекулске орбитале. Процес екситације се догађа тако што електрони апсорбују електромагнетно зрачење и добијају енергију која им је неопходна за прелазак из основног синглетног стања (S_0) у неко од електронских екситованих стања (S_1 и S_2) и вибрационих екситованих стања (вибрациони енергетски нивои су на Слици 5П приказани тањим хоризонталним линијама). Апсорпција фотона је врло брз процес, који траје 10^{-14} до 10^{-15} s, док се процес фотолуминисцентне емисије светлости, који се дешава после апсорпције фотона, догађа мањом брзином. За флуоресценцију, ова брзина је од 10^{-5} до 10^{-10} s, док је за фосфоресценцију 10^{-4} до 10 s. Са дијаграма треба приметити да директна екситација у триплетно стање није приказана из разлога што овај прелаз, који укључује промену мултиплицитета има јако малу вероватноћу да се догоди. Сходно томе назива се забрањен прелаз [180]. Екситовани молекул се може вратити у своје основно стање на неколико начина. Два од ових начина, флуоресценција и фосфоресценција, који су на дијаграму приказани вертикалним љубичастим стрелицама, се дешавају са емисијом светлости (фотона), док се други процеси деактивације*, приказани таласастим стрелицама на дијаграму, дешавају без зрачења. Фаворизовани пут којим се молекул враћа у основно стање је онај који највише скраћује време живота екситованог стања. Најзначајнији процеси деактивације су, као што се може уочити са дијаграма: вибрациона релаксација, унутрашња конверзија, спољашња конверзија, интерсистемски прелаз, фосфоресценција.

Фотолуминисценција се дешава на таласним дужинама које су веће од таласних дужина на којима долази до екситације зрачења-апсорпције електромагнетног зрачења, односно на нижим енергијама. Разликују се екситациони и емисиони фотолуминисцентни спектри. Екситациони спектар се добија мерењем интензитета фотолуминисцентне емисије** на константној таласној дужини (максимуму флуоресценције или фосфоресценције) на различитим таласним дужинама екситационог зрачења, док се емисиони спектар добија мерењем интензитета фотолуминисцентне емисије у зависности од таласне дужине, али на константној таласној дужини екситованог зрачења [181]. Ови спектри су најчешће симетрични јер се исте врсте прелаз догађају и приликом апсорпције и приликом емисије зрачења.

*Процеси којима се молекули из екситованог стања враћају у своја основна стања се називају процеси деактивације.

**Екситовано стање молекула опада експоненцијално, према следећој једначини:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$$

у којој је I_t интензитет луминисценције у времену t , I_0 је интензитет емисије када је време $t = 0$, τ је време живота прелаз, односно време које је потребно да интензитет опадне на вредност $1/e$ од своје почетне вредности.

6. Скраћенице

BZ	Belousov-Zhabotinsky осцилаторна реакција
BL	Bray-Liebhafsky осцилаторна реакција
BR	Briggs-Rauscher осцилаторна реакција
DPWB	Дифосфатне волфрамове бронзе
DSC	Диференцијална скенирајућа калориметрија
DTA	Диференцијална термичка анализа
ICP-OES	Оптичка емисиона спектрометрија са индуковано спрегнутом плазмом
IUPAC	Међународна унија за чисту и примењену хемију
Li-PWA	Литијумова со 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине
Li-PWB	Литијумом допирана фосфат-волфрамова бронза
LREE	Лаки елементи ретких земаља
MPWB	Монофосфатне волфрамове бронзе
PL	Фотолуминисценција
ПОМ	Полиоксометалати
ПСЕ	Периодни систем елемената
6-PWA	Хексахидрат 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине
29-PWA	12-волфрамфосфорна хетерополи киселина
PWB	Phosphate W(tungsten) Bronze—Фосфат-волфрамова бронза
Pr-PWA	Празеодијумова со 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине
Pr-PWB	Празеодијумом допирана фосфат-волфрамова бронза
REE	Елементи ретких земаља
SEM	Скенирајућа електронска микроскопија

SEM-EDX	Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном рендгенском дифракцијом
TGA	Термогравиметријска анализа
YAG	Итријум-алуминијум-гранат
FTIR	Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом
HREE	Тешки елементи ретких земаља
Ca-PWA	Калцијумова со 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине
Ca-PWB	Калцијумом допирана фосфат-волфрамова бронза
Ce-PWA	Церијумова со 12-волфрамфосфорне хетерополи киселине
Ce-PWB	Церијумом допирана фосфат-волфрамова бронза
XRPD	Рендгенска дифракција праха

7. Списак слика

- Слика 1. *Др James Fargher Keggin*
- Слика 2. *Keggin-ов анјон: зеленом бојом представљен је PO_4 тетраедар, наранџастом WO_6 октаедри, док су жутом бојом назначени положаји атома кисеоника*
- Слика 3. *Структура ReO_3*
- Слика 4. *Параметри јединичне ћелије и кристалографске осе*
- Слика 5. *Miller-ови индекси равни: (а) раван која сече само x -осу ($1\ 0\ 0$), (б) раван која сече x и y осе ($1\ 1\ 0$), (в) раван која сече x , y и z осу ($1\ 1\ 1$)*
- Слика 6. *Јединичне ћелије перовскитне, тетрагоналне и орторомбичне кристалне решетке волфрамних бронзи*
- Слика 7. *Кристална структура перовскитне волфрамове бронзе опште формуле A_xWO_3 (а) Перспектива која приказује WO_6 октаедри који деле углове. Атоми A (велики кругови) налазе се у „кавезима перовскита“. (б) Пројекција ове структуре на $(0\ 0\ 1)$ раван, која приказује прозоре које формирају четири WO_6 октаедра*
- Слика 8. *Пројекција тетрагоналне волфрамове бронзе опште формуле A_xWO_3 на $(0\ 0\ 1)$ раван*
- Слика 9. *Кристална структура хексагоналне волфрамове бронзе опште формуле A_xWO_3 . (а) Јединична ћелија. (б) Пројекција ове структуре на $(0\ 0\ 1)$ раван*
- Слика 10. *Замена WO_6 октаедара у структури ReO_3 -типа: (а) класичан перовскитни кавез; (б) један WO_6 октаедар се мења PO_4 тетраедром стварајући монофосфатне волфрамове бронзе (MPWB); (в) два суседна WO_6 октаедра са заједничким угловима се мењају P_2O_7 дифосфатном групом стварајући дифосфатне волфрамове бронзе (DPWB)*
- Слика 11. *MPWB и DPWB са хексагоналним тунелима. У свим случајевима, дебљина плоче је повезана са бројем n WO_6 октаедара дуж редова освенених светло-розе бојом*
- Слика 12. *Две врсте остваривих осцилација у затвореним системима: (а) осцилације око равнотежног стања, које нису у складу са Другим законом термодинамике и (б) осцилације на путу ка равнотежном стању, које јесу у складу са Другим законом термодинамике*

- Слика 13.** Шематски приказ самоорганизације отвореног система
- Слика 14.** Подела осцилаторних реакција према хемијској врсти учесника у реакцији. Љубичастом бојом је приказана група осцилатора која садржи халогене, а розе бојом група која не садржи халогене врсте
- Слика 15.** SDT 2960 симултани DSC-TGA термоанализатор
- Слика 16.** Thermo Scientific Nicolet iS20 FTIR спектрометар: (а) калуп за припрему KBr пастиле и (б) спектрометар повезан са рачунаром
- Слика 17.** Rigaku Ultima 4 XRD дифрактометар
- Слика 18.** Скенирајући електронски микроскоп – SEM JSM 840 A, Jeol
- Слика 19.** SEM-EDX уређај JEOL JSM-6610 LV
- Слика 20.** Индуковано-Купловани Плазма Атомски Емисиони Спектрометар, ICP-OES Thermo Scientific, United Kingdom, модел 6500 Duo
- Слика 21.** Edinburgh Instruments FLSP920 UV-Vis-Nir спектрофотометар
- Слика 22.** Експериментална поставка BR реакције у којој је референтна електрода Ag/AgCl електрода, а радне електроде I- и Pt: (а) шематски приказ система, (б) фотографија система
- Слика 23.** Експериментална поставка BR реакције у којој је референтна електрода Hg/HgSO₄ електрода, а радна електрода Pt: (а) шематски приказ система, (б) фотографија система
- Слика 24.** DSC и TGA криве за CaHPW₁₂O₄₀×nH₂O (Ca-PWA)
- Слика 25.** DTA и TGA криве: (а) Ce-PWA и (б) Pr-PWA
- Слика 26.** FTIR спектар б-PWA
- Слика 27.** FTIR спектри: (а) Ca-PWA и (б) Ca-PWB
- Слика 28.** FTIR спектри: (а) Ce-PWA; (б) Ce-PWB; (в) Pr-PWA; (г) Pr-PWB
- Слика 29.** Дифрактограми: (а) Ca-PWA и (б) Ca-PWB
- Слика 30.** Дифрактограми: (а) Ce-PWA и (б) Pr-PWA
- Слика 31.** Дифрактограми: (а) Ce-PWB и (б) Pr-PWB
- Слика 32.** Линеарне варијације (C1) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (а) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)

- Слика 33.** *Полиномне варијације (C1) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (a) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)*
- Слика 34.** *Линеарне варијације (C2) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (a) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)*
- Слика 35.** *Полиномне варијације (C2) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (a) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)*
- Слика 36.** *Линеарне варијације (C3) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (a) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)*
- Слика 37.** *Полиномне варијације (C3) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (a) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)*
- Слика 38.** *Линеарне варијације (C4) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (a) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)*
- Слика 39.** *Полиномне варијације (C4) јонских радијуса ($y \text{ \AA}$) за Ce-PWB, Pr-PWB, Ca-PWB и Li-PWB бронзе према: (a) оси a_0 ; (б) оси b_0 ; (в) оси c_0 ; (г) углу β_0 (y°) и (д) запремини V_0 ($y \text{ \AA}^3$)*
- Слика 40.** *SEM слика: (a-б) Ca-PWA, (в-г) Ca-PWB*
- Слика 41.** *Емисиони спектри за: (a) PWB; (б) Ce-PWB; (в) Pr-PWB побуђени на 376 nm на собној температури*
- Слика 42.** *Емисиони спектри за: (a) PWA и (б) Ce-PWA побуђени на 320 nm; (в) Ce-PWA и (г) Pr-PWA под ексцитацијом на 376 nm на собној температури*
- Слика 43.** *Ексцитациони спектри: (a) PWB; (б) Ce-PWB; (в) Pr-PWB праћени на максимуму емисионог пика на отприлике 430 nm на собној температури*
- Слика 44.** *SEM са EDX мапирањем слика PWA: (a) SEM слика, (б) EDX мапа кисеоника, (в) EDX мапа фосфора и (г) EDX мапа волфрама. Мапа интензитета иде од тамноплаве до црвене за највећи интензитет детектованих врста*
- Слика 45.** *SEM са EDX мапирањем слика Ce-PWA: (a) SEM слика, (б) EDX мапа кисеоника, (в) EDX мапа фосфора, (г) EDX мапа волфрама и (д) EDX мапа церијума. Мапа интензитета иде од тамноплаве до црвене за највећи интензитет детектованих врста*

- Слика 46.** SEM са EDX мапирањем слика Ce-PWB: (а) SEM слика, (б) EDX мапа кисеоника, (в) EDX мапа фосфора, (з) EDX мапа волфрама и (д) EDX мапа церијума. Мапа интензитета иде од тамноплаве до црвене за највећи интензитет детектованих врста
- Слика 47.** SEM са EDX мапирањем слика Pr-PWA: (а) SEM слика, (б) EDX мапа кисеоника, (в) EDX мапа фосфора, (з) EDX мапа волфрама и (д) EDX мапа празеодијума. Мапа интензитета иде од тамноплаве до црвене за највећи интензитет детектованих врста
- Слика 48.** SEM са EDX мапирањем слика Pr-PWB: (а) SEM слика, (б) EDX мапа кисеоника, (в) EDX мапа фосфора, (з) EDX мапа волфрама и (д) EDX мапа празеодијума. Мапа интензитета иде од тамноплаве до црвене за највећи интензитет детектованих врста
- Слика 49.** CIE дијаграми хроматичности за: (а) PWB; (б) Ce-PWB; (в) Pr-PWB побуђени на 376 nm
- Слика 50.** CIE дијаграми хроматичности за: (а) PWA ($x = 0,167$, $y = 0,127$) и (б) Ce-PWA $x = 1,175$, $y = 0,158$) побуђени на 320 nm; (в) Ce-PWA ($x = 0,165$, $y = 0,125$) и (з) Pr-PWA ($x = 0,158$, $y = 0,099$) побуђени на 376 nm
- Слика 51.** BR осцилограми добијени Pt електродом (слика лево), осцилограми добијени јодидном јон-селективном електродом (слика десно). Основни BR осцилограм без додатка бронзе (а) обојен црвено и осцилограми добијени додатком фосфат-волфрамове бронзе (PWB) (б) 0,0109 g, (в) 0,0212 g, (з) 0,0504 g, (д) 0,0722 g (у црној боји)
- Слика 52.** Време осциловања BR система у функцији масе PWB
- Слика 53.** BR осцилограми добијени Pt електродом (слика лево), осцилограми добијени јодидном јон-селективном електродом (слика десно). Основни BR осцилограм без додатка бронзе (а) обојен црвено и осцилограми добијени додатком литијумом допирани фосфат-волфрамове бронзе (Li-PWB) (б) 0,0122g, (в) 0,0208 g, (з) 0,0325 g, (д) 0,0528 g (у црној боји)
- Слика 54.** Време осциловања BR система у функцији масе Li-PWB
- Слика 55.** (А) BR осцилограми без додатка Ca-PWB (а) и у присуству различитих маса Ca-PWB: (б) 0,0138 g; (в) 0,0179 g; (з) 0,0268 g; (д) 0,0308 g; (ђ) 0,0558 g; (е) 0,0737 g; (ж) 0,0956 g; (з) 0,1110 g, (Б) BR осцилаторно време у зависности од додатих маса Ca-PWB
- Слика 56.** (А) BR осцилограми без Ce-PWB (а) и у присуству различитих маса Ce-PWB (б) 0,0303 g; (в) 0,0400 g; (з) 0,0704 g; (д) 0,1045 g. (Б) BR осцилаторно време, t_{osc} у зависности од додатих маса Ce-PWB

- Слика 57.** (А) BR осцилограми без Pr-PWB (а) и у присуству различитих маса Pr-PWB (б) 0,0302 g; (в) 0,0501 g; (г) 0,0704 g; (д) 0,0852 g; (ђ) 0,1003 g. (Б) BR осцилаторно време, τ_{osc} у зависности од додатих маса Pr-PWB
- Слика 58.** BR осцилаторно време τ_{osc} у зависности од додате масе бронзе за (А) PWB, (Б) Li-PWB и (В) Ca-PWB
- Слика 59.** BR осцилаторно време, τ_{osc} , у зависности од додате масе бронзе за Ce-PWB (представљена црном бојом) и Pr-PWB (представљена црвеном бојом)
- Слика 60.** Каталитички ефекти: (а) PWB; (б) Li-PWB; (в) Ca-PWB; (г) Ce-PWB; (д) Pr-PWB (каталитичко дејство примењено у хетерогеним условима) на BR осцилаторно време; (ђ) $MnSO_4$
- Слика 1П.** Шематски приказ класичног FTIR спектроскопа
- Слика 2П.** Рефлектовање рендгенских зрака са кристаллографских равни: Bragg-ов закон дифракције
- Слика 3П.** Дифрактометар за прах
- Слика 4П.** Шема скенирајућег електронског микроскопа
- Слика 5П.** Дијаграм енергетских нивоа за фотолуминисцентни систем-тзв. Jablonski дијаграм

8. Списак табела

- Табела 1. *IUPAC* номенклатура хетерополи једињења
- Табела 2. Кристални системи
- Табела 3. Вредности јонских радијуса за тровалентне катјоне елемената ретких земаља
- Табела 4. Међупљосни размак (d , у Å) и интензитет (I , у %) за *Ca-PWA* и *Ca-PWB*
- Табела 5. Израчунате димензије јединичних ћелија за *PWB*, *Li-PWB* и *Ca-PWB*
- Табела 6. Измерени међупљосни размаци ($d_{\text{изм.}}$, у Å) и интензитети ($I_{\text{изм.}}$, у %) од *Ce-PWA* и *Pr-PWA*, у поређењу са *б-PWA* и *Ca-PWA*
- Табела 7. Измерени међупљосни размаци ($d_{\text{изм.}}$, у Å) и интензитети ($I_{\text{изм.}}$, у %) од *Ce-PWB* и *Pr-PWB*, у поређењу са *PWB*, *Ca-PWB* и *Li-PWB*
- Табела 8. Израчунате димензије јединичних ћелија за *Ce-PWB*, *Pr-PWB*, *Ca-PWB* и *Li-PWB* у поређењу са *PWB*
- Табела 9. Израчунати међупљосни размаци ($d_{\text{изр.}}$, у Å) за *Ce-PWB*, *Pr-PWB*, *Ca-PWB* и *Li-PWB* у поређењу са *PWB*
- Табела 10. *EDX* у масеним процентима (*Wt%*) за *PWA*
- Табела 11. *EDX* у масеним процентима (*Wt%*) за *Ce-PWA*
- Табела 12. *EDX* у масеним процентима (*Wt%*) за *Ce-PWB*
- Табела 13. *EDX* у масеним процентима (*Wt%*) за *Pr-PWA*
- Табела 14. *EDX* у масеним процентима (*Wt%*) за *Pr-PWB*
- Табела 15. Резултати мерења времена живота чистих матрикса и допираних узорака бронзи
- Табела 16. Присуство метала у профилираном раствору $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, MnSO_4 , HClO_4 , KIO_3 (означен са *) без бронзи (*) и у присуству допиране (*+*Li-PWB*) и недопиране (*+*PWB*) -Експеримент 2.8.6.-
- Табела 17. Маса бронзи и MnSO_4 додате у *BR* реакцију у грамама

7. БИОГРАФИЈА

Тијана Максимовић рођена је 16.2.1992. године у Крагујевцу. Основну школу „Јован Поповић“ завршила је као носилац дипломе „Вук Караџић“. Била је ђак генерације и ишла на наградно путовање испред Скупштине Града Крагујевца у Румунију. Завршила је Прву крагујевачку гимназију, природно-математички смер, са свим петицама и ту понела диплому „Вук Караџић“. Кроз образовање учествовала је у међународном пројекту „UNICEF-а“ и као представник Србије боравила седам дана у Италији где је добила одликовање града Напуља.

Студије хемије, смер истраживање и развој уписала је 2011/2012. године на Природно-математичком факултету у Крагујевцу. Основне академске студије завршила је 2016. године са просечном оценом 8,45. Након тога уписала је Мастер академске студије, смер истраживање и развој. Завршила их је 13.7.2017. године са просечном оценом 9,44.

На Докторске академске студије хемије, смер Аналитичка хемија, на Природно-математичком факултету у Крагујевцу уписала се 25.10.2017. године. Положила је све испите предвиђене планом и програмом са просечном оценом 9,33. На истом Факултету, прво је била запослена у својству истраживача-приправника. Тренутно је запослена као истраживач-сарадник. До сада има четири публикована рада у часописима са SCI листе.

Током протеклих година била је ангажована у извођењу практичног дела наставе из предмета Семимикро и микро методе анализе, Хемија природних и отпадних вода и Методе одвајања на Институту за хемију Природно-математичког факултета у Крагујевцу.

8. Radovi proistekli iz doktorske disertacije

Oscilatorna reakcija kao sistem detektor za dopirane i nedopirane fosfat-volframove bronz

Tijana V. Maksimović¹, Jelena P. Maksimović², Ljubinka G. Joksović¹, Zoran P. Nedić², Maja C. Pagnacco²

¹*Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Srbija*

²*Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11001 Beograd, Srbija*

Izvod

Fosfat-volframove bronz, dobijene termičkim tretmanom, su nedovoljno ispitane bronz i o njihovom ponašanju i strukturi malo se zna. Brigs-Raušer (Briggs-Rauscher, BR) oscilatorna reakcija se zbog svoje izrazite osjetljivosti na prisustvo aditiva nameće kao jedna od mogućih metoda za dobijanje neophodnih informacija o osobinama ovih bronzi. U ovom radu, ispitan je uticaj fosfat-volframove (PWB) i fosfat-volframove bronz dopirane litijumom (LiPWB) na dinamiku oscilatorne BR reakcije. Prisustvo volframovih bronzi značajno smanjuje dužinu oscilatornog perioda BR reakcije. Dobijeni rezultati pokazuju da PWB ima jači uticaj na dužinu oscilatornog perioda u odnosu na LiPWB. U oba slučaja, oscilatorni period je linearna funkcija mase dodate bronz. Dobijena linearna zavisnost se može uspešno koristiti kao kalibraciona kriva za određivanje kako nepoznate mase bronz, ali i kao potencijalni sistem-detektor za dopirane i nedopirane fosfat-volframove bronz, s obzirom na različiti nagib koje ove dve kalibracione krive poseduju. Rezultati optičke emisije spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-OES) pokazuju da je jaka oksidaciona sredina narušila strukturu fosfat-volframovih bronzi, s obzirom na prisustvo litijuma i volframa u rastvoru. U skladu sa tim, predloženi mehanizam dejstva bronzi najverovatnije je građenje volfram-perokso kompleksa pri čemu dolazi do menjanja ukupne kinetike BR reakcije.

Ključne reči: bronz; fosfat-volframove bronz; oscilatorne reakcije; Brigs-Raušer reakcija; nelinearni fenomeni.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDC 544.431.8

Hem. Ind. 72 (5) 275–283 (2018)

1. UVOD

Termičkim tretmanom 12-volframfosforne heteropoli kiseline i njihovih soli dobijaju se fosfat-volframove bronz [1-3]. Volframove bronz koje sadrže metale I, II i III grupe, poseduju električna svojstva u rasponu od poluprovodnika do provodnika, u zavisnosti od koncentracije atoma metala u datoj bronzi, dok u nekim slučajevima bronz prelaze i u superprovodno stanje [4]. Volframove bronz se koriste u baterijama i gorivnim ćelijama, a takođe su i dobri katalizatori za elektro-redukciju kiseonika u kiselim elektrolitima [5].

Heteropoli kiseline i njihove soli su prekursori za dobijanje bronzi [1-3]. Heteropoli kiseline pripadaju velikoj klasi jedinjenja, koja su poznata kao polioksometalati u čijoj strukturi učestvuju dve ili više vrsta visoko oksidovanih ostataka neorganskih kiselina [6-9]. Teorijsko objašnjenje osobina i prvu trodimenzionalnu strukturu formulu heteropoli kiseline sa dobro definisanim položajima atoma i njihovom koordinacijom dao je Poling (Pauling) [10]. Koristeći difrakciju X-zraka Kegin (Keggin) je prvi odredio kristalografsku strukturu 12-volframfosforne kiseline [11], pa se uzima da njenu osnovnu strukturu jedinicu čini Keginov anjon [12-15]. Keginov anjon je koordinirane strukture i sastoji se od centralnog tetraedra XO_4 ($X = P, Si, As, B, Al, \dots$), okruženog sa 12 neznatno deformisanih oktaedara MO_6 ($M = W, Mo, V, Ta$ ili Nb) povezanih zajedničkim atomima kiseonika. Dvanaest atoma M nalaze se na dvanaest ivica kocke u čijem se centru nalazi atom X [11].

Posle „rušenja“ Keginovog anjona termičkim tretmanom, nastaju bronz kod kojih je raspored tetraedara PO_4 i oktaedara WO_6 takav da obrazuju pentagonalne ili heksagonalne kanale [16]. Keginov anjon iz 12-volframfosforne heteropoli kiseline, posle fazne transformacije na temperaturi od 602 °C, prelazi u fosfatnu-volframovu bronz sastava PW_8O_{26} , dok se fazna transformacija litijumom dopirane fosfat-volframove bronz odigrava na temperature od 596 °C,

Korespondencija: Dr Jelena P. Maksimović, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski Trg 12-16, 11001 Beograd

E-mail: jelena.maksimovic@ffh.bg.ac.rs, cvjovicjelena81@yahoo.com

Rad primljen: 02. aprila 2018.

Rad prihvaćen: 20. avgusta 2018.

<https://doi.org/10.2298/HEMIND180402018M>



UDK: 685.34.036; 541.128; 548.73; 691.73

A Possible Connection between Phosphate Tungsten Bronzes Properties and Briggs-Rauscher Oscillatory Reaction Response

Tijana V. Maksimović¹, Jelena P. Maksimović², Pavle I. Tančić³, Nebojša I. Potkonjak⁴, Zoran P. Nedić², Ljubinka G. Joksović¹, Maja C. Pagnacco^{5*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34 000 Kragujevac, Serbia

²Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11001 Belgrade, Serbia

³Geological Survey of Serbia, Rovinjska 12, 11000 Belgrade, Serbia

⁴"Vinča" Institute of Nuclear Sciences - National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11351 Belgrade, Serbia

⁵Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia

Abstract:

The calcium phosphate tungsten bronze (Ca-PWB) has been synthesized and characterized (TGA, DSC, XRPD, FTIR, SEM). The influence of solid insoluble materials Ca-PWB, as well as lithium doped (Li-PWB) and cation free phosphate tungsten (PWB) bronzes on the oscillatory Briggs-Rauscher (BR) reaction dynamics, is compared. The results show that doping with Li and Ca reduces sensitivity of the BR reaction towards bronzes addition. These findings suggest the usage of the BR reaction as an innovative method for testing of different properties of bronze material. The behavior of PWB in the BR reaction is significantly changed with divalent cation (Ca^{2+}) doping. The reasons for the different bronzes behavior were found in their calculated unit cell volumes. Namely, the compressed Ca-PWB unit cell volume indicates the difficult availability of the active site for heterogeneous catalysis. Hence, the linear correlation (slope) of the BR oscillogram's length (τ_{osc}) vs. mass of bronze in BR reaction might be considered as a new parameter for the evaluation of the bronzes catalytic activity.

Keywords: Briggs-Rauscher reaction; Phosphate tungsten bronzes; Keggin structures; Catalytic activity; Heterogeneous catalysis.

1. Introduction

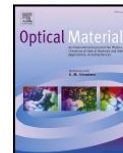
Heteropoly acids (HPAs) of Keggin's type having general formula $\text{H}_{(8-30)}\text{XM}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}^{x+} = \text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{As}^{5+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Th}^{4+}$ where x is oxidation number of X, M = Mo, W, V, Nb and n = 6-31) are principally interesting because of their high protonic conductivity at room temperature [1-3]. Additionally, thermal treatment of HPAs with Keggin's structures is the easiest, simplest and quickest method for obtaining phosphate tungsten bronzes (X = P, and M = W) [4]. Replacement of WO_6 octahedra in a structure of

* Corresponding author: maja.pagnacco@nanosys.ihm.bg.ac.rs



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat

Research Article

Novel cerium and praseodymium doped phosphate tungsten bronzes: Synthesis, characterization, the behavior in the Briggs-Rauscher reaction and photoluminescence properties

Tijana Maksimović^a, Pavle Tančić^b, Jelena Maksimović^c, Dimitrije Mara^{d,e}, Marija Ilić^f, Rik Van Deun^g, Ljubinka Joksović^a, Maja Pagnacco^{b,*}

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000, Kragujevac, Serbia

^b Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11000, Belgrade, Serbia

^c Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11001, Belgrade, Serbia

^d Molecular Imaging and Photonics, Department of Chemistry, KU Leuven, Celestijnenlaan 200 D, Box 2425, B-3001, Leuven, Belgium

^e Institute of General and Physical Chemistry, Studentski trg 12/V, 11158, P.O. Box 45, Belgrade, Serbia

^f Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Djušina 7, 11120, Belgrade, Serbia

^g L³ – Luminescent Lanthanide Lab, Department of Chemistry, Ghent University, Krijgslaan 281 – S3, B-9000, Ghent, Belgium

ARTICLE INFO

Keywords:

Phosphate tungsten bronzes
Cerium
Praseodymium
Rare earth elements
Briggs-Rauscher reaction
Photoluminescence properties

ABSTRACT

Due to the interesting and potentially useful properties, phosphate tungsten bronzes are constantly being studied and attract a lot of attention. In the present work, two different metallic elements, belonging to the group of rare-earth metals, cerium and praseodymium, were used as a dopants for phosphate tungsten bronzes. Novel cerium and praseodymium doped phosphate tungsten bronzes were successfully synthesized and further characterized by thermal analyses, Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectrometer and photoluminescence spectroscopy. The behavior of cerium and praseodymium doped phosphate tungsten bronzes were examined in the Briggs-Rauscher oscillatory reaction. The changes in the oscillatory dynamics, caused by the addition of cerium doped and praseodymium doped phosphate tungsten bronzes, are used for distinction of these bronzes and also as a method for testing the catalytic features of the bronzes. Beside the nonlinear behavior, the bronzes have shown photoluminescence in the visible region (blue region).

1. Introduction

Phosphate tungsten bronzes (PWBs) constantly attract a lot of attention due to their interesting chemical, electrical, optical, and mechanical features. They have been extensively investigated in numerous applications, such as pigments in traditional ceramics, catalysts for the oxidation process in fuel cells, mechanical components in anticorrosion fibers, switches in optical networks, chemical sensors in different electric and electrochromic devices, electrocatalysis, and as electrode material in batteries [1–8]. Furthermore, as inert inorganic solids with incorporated alkali, alkaline earth, or rare-earth ions in their structure, tungsten bronzes exhibit especially interesting and useful electronic and magnetic properties [9]. The three-dimensional network structure of

PWB exhibits a metallic character [10–13].

Thermal treatment of Keggin's type heteropoly acids with general formula $H_{(8-x)}XM_{12}O_{40} \times nH_2O$ ($X^{x+} = P^{5+}, Si^{4+}, As^{5+}, Ge^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}$ where x is the oxidation number of X , $M = Mo, W, V, Nb$ and $n = 6–31$) is the easiest, simplest and quickest method for obtaining PWBs ($X = P$ and $M = W$) [14].

The elementary structural description of these materials involves layered structures, built of a steady composition of slabs with a ReO_3 -type construction divided by slices of phosphate (PO_4) or diphosphate (P_2O_7) groups [15]. This structure presents an aggregate of WO_6 building blocks iterated along three directions by sharing corners [16, 17]. This organization allows the formation of hollow cavities in which different ions can be inserted, producing various types of PWBs. By

* Corresponding author.

E-mail addresses: tijana.maksimovic@pmf.kg.ac.rs (T. Maksimović), pavletan@gmail.com (P. Tančić), cvijovicjelena81@yahoo.com (J. Maksimović), dimitrije.mara@gmail.com (D. Mara), marija.ilic@rgf.bg.ac.rs (M. Ilić), rik.vandeun@ugent.be (R. Van Deun), ljubinka.joksovic@pmf.kg.ac.rs (L. Joksović), maja.pagnacco@ihtm.bg.ac.rs, maja.milenkovic@ymail.com (M. Pagnacco).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114125>

Received 11 May 2023; Received in revised form 3 July 2023; Accepted 12 July 2023

Available online 22 July 2023

0925-3467/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Образац 1

ИЗЈАВА АУТОРА О ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Изјављујем да докторска дисертација под насловом:

„Осцилаторна Briggs-Rauscher реакција као метода за идентификацију фосфат-волфрамових бронзи“ представља *оригинално ауторско дело* настало као резултат *сопственог истраживачког рада*.

Овом Изјавом такође *потврђујем*:

- да сам *једини аутор* наведене докторске дисертације,
- да у наведеној докторској дисертацији *нисам извршио/ла повреду* ауторског нити другог права интелектуалне својине других лица,

У Крагујевцу, 1.4.2024. године.


потпис аутора

Образац 2

**ИЗЈАВА АУТОРА О ИСЛОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Изјављујем да су штампана и електронска верзија докторске дисертације под насловом:
„Осцилаторна Briggs-Rauscher реакција као метода за идентификацију
фосфат-волфрамних бронзи“ истоветне.

У Крагујевцу, 1.4.2024. године.

Тијана Максимовић
потпис аутора

Образац 3

ИЗЈАВА АУТОРА О ИСКОРИШЋАВАЊУ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ

Ја, Тијана Максимовић,

дозвољавам

не дозвољавам

Универзитетској библиотеци у Крагујевцу да начини два трајна умножена примерка у електронској форми докторске дисертације под насловом:

„Осцилаторна Briggs-Rauscher реакција као метода за идентификацију фосфат-волфрамових бронзи“ и то у целини, као и да по један примерак тако умножене докторске дисертације учини трајно доступним јавности путем дигиталног репозиторијума Универзитета у Крагујевцу и централног репозиторијума надлежног министарства, тако да припадници јавности могу начинити трајне умножене примерке у електронској форми наведене докторске дисертације путем *преузимања*.

Овом Изјавом такође

дозвољавам

не дозвољавам¹

припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од следећих *Creative Commons* лиценци:

¹ Уколико аутор изабере да не дозволи припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од *Creative Commons* лиценци, то не искључује право припадника јавности да наведену докторску дисертацију користе у складу са одредбама Закона о ауторском и сродним правима.

- 1) Ауторство
- 2) Ауторство - делити под истим условима
- 3) Ауторство - без прерада
- 4) Ауторство - некомерцијално
- 5) Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима
- 6) Ауторство - некомерцијално - без прерада²

У Крагујевцу, 1.4.2024. године.


потпис аутора

² Молимо ауторе који су изабрали да дозволе припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од *Creative Commons* лиценци да заокруже једну од понуђених лиценци. Детаљан садржај наведених лиценци доступан је на: [http://creativecommons.org/rs/](http://creativecommons.org.rs/)